This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

H. SCHREIB ET L. GAUTIER

TRAITÉ DE LA FABRICATION DE LA SOUDE

D'APRÈS LE PROCÉDÉ A L'AMMONIAQUE

PARIS & LIÈGE

CH. BÉRANGER EDITEUR

Digitized by Google

Traité de la Fabrication de la Soude d'Après le Procédé à l'Ammoniaque. ("Treatise on the Manufacture of Soda by the Ammonia Process"). By H. SCHREIB. Translated from the German by Dr. L. GAUTIER. Paris and Liège: Ch. Béranger. 1906. C.N. 19 Jan 1906

THE author of this work has had great experience of the working of the ammonia process for the manufacture of soda, and is well qualified to report upon it, and in the absence of a book devoted exclusively to the consideration of the method, the translation of it will undoubtedly be welcomed by French-speaking chemists and manufacturers. The book describes fully the various modifications of the process, appraising the practical value of each, and gives many plans and illustrations, so that the increasing number of those who are giving up the practice of the Leblanc method and are interested in the installation of new factories will find it a valuable aid in their work, while the chemists and managers of ammonia-soda factories may be strongly advised to add it to their libraries.

Chem 8999.06.3

UBI CRUX IBI LUX

Ex Libris No. 128

HARVARD COLLEGE

VE RI TAS

SCIENCE CENTER

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE LA

FABRICATION DE LA SOUDE

D'APRÈS LE PROCÉDÉ A L'AMMONIAQUE

Digitized by Google

MÊME LIBRAIRIE

C. Schnabel. **Traité de métallurgie générale.** Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8° de 755 pages, avec 768 figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

C. Schnabel. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** Traduit de l'allemand par le **Dr L. GAUTIER.**

Tome premier : *Cuivre, plomb, argent, or.* Grand in-8° de 836 pages, avec 586 figures dans le texte. Relié. . . . . 40 fr.

Tome second : *Zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium.* Grand in-8° de 648 pages, avec 373 figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

W. Borchers. **Traité d'électrométallurgie.** *Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cérium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine,* etc. Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8° de 476 pages, avec 198 figures dans le texte . . . . . 25 fr.

V. Ohlmuller. **Guide pratique pour l'analyse de l'eau.** *Analyse chimique, micrographique et bactériologique.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume in-8°, avec 76 figures dans le texte et une planche. Relié. . . . . 10 fr.

M. Bucheler. **Manuel de distillerie.** *Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées.* Traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

F. Fischer. **Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage.** Traduit d'après la quatrième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié . . . . . 6 fr.

V. Hölbling. **Traité de la fabrication des matières de blanchiment.** Traduit de l'allemand par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 250 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr.

M. Klar. **Traité pratique des emplois chimiques du bois.** *Carbonisation du bois en vases clos, fabrication de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits dérivés.* Traduit de l'allemand par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 59 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr.

Jaroslav Jicinsky. **Manuel de la ventilation des mines.** *Atmosphère des mines, grisou, production et répartition du courant d'aérage, ventilation des travaux, éclairage des mines, explosions de grisou et incendies miniers, appareils de sauvetage.* Traduit d'après la quatrième édition allemande, revu et augmenté par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 254 figures dans le texte et deux planches en couleurs. Relié. . . . . 15 fr.

Digitized by Google

TRAITÉ

DE LA

FABRICATION DE LA SOUDE

D'APRÈS LE PROCÉDÉ A L'AMMONIAQUE

PAR

H. SCHREIB
INGÉNIEUR-CHIMISTE

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

LE Dr L. GAUTIER

Avec 124 figures dans le texte et 3 planches

PARIS ET LIÈGE
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER, ÉDITEUR
Successeur de BAUDRY & Cie
PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES
LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1906

Tous droits réservés

Digitized by Google

Chem 8999.06.3

HARVARD COLLEGE
SEP 12 192
LIBRARY

DEGRAND FUND

Digitized by Google

PRÉFACE

La fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniaque a pris, vers la fin du siècle dernier, un si grand développement qu'elle constitue aujourd'hui une des branches les plus importantes de la grande industrie chimique, et la nouvelle méthode a supplanté presque complètement dans tous les pays producteurs de soude l'ancien procédé Leblanc, puisque, actuellement, il n'est plus fabriqué avec ce dernier procédé que 130000 tonnes de soude, tandis qu'il en est produit 1160000 par le procédé à l'ammoniaque.

La publication d'un ouvrage traitant exclusivement de la fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniaque était donc tout indiquée et devait remplir une véritable lacune de la littérature chimico-technique. C'est précisément pour cela qu'un ingénieur-chimiste allemand, M. H. Schreib, qui s'est occupé tout spécialement de cette branche d'industrie, s'est décidé à en donner une description aussi complète et aussi pratique que possible. En publiant son livre (*Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren*, Berlin, 1905), dont nous offrons aujourd'hui la traduction au public français, M. Schreib a donc rendu un véritable service aux nombreux chimistes et ingénieurs qu'intéresse la fabrication d'un produit aussi important.

Le procédé à l'ammoniaque est appliqué de différentes manières et avec des appareils différents. L'auteur s'est attaché à décrire aussi exactement que possible les différents modes de travail, en se basant sur les enseignements de sa longue pratique et sur les indications des nombreux brevets relatifs à la

Digitized by Google

nouvelle industrie, tout en faisant remarquer les avantages et les inconvénients de chaque méthode, au point de vue de son application dans la pratique.

La plupart des appareils proposés par les inventeurs sont représentés par des figures, de façon à en rendre la description plus facile à comprendre. L'auteur a en outre donné des plans de fabriques d'importance différente, qui permettront à l'ingénieur de se rendre compte des dispositions qu'il devra donner à l'usine qu'il se propose d'ériger, en vue d'une production déterminée.

Afin que l'on puisse évaluer théoriquement la quantité de chaleur ou de force nécessaire dans les différentes phases du travail, M. Schreib, a complété la description de celles-ci par l'indication des calculs thermo-chimiques à effectuer pour cette évaluation. Bien que ces calculs ne puissent évidemment fournir que des résultats approximatifs, quelques-unes des données devant leur servir de base faisant encore fréquemment défaut, ils offrent cependant une certaine valeur et ils peuvent même dans quelques cas procurer de précieuses indications, dont la pratique ne peut manquer de retirer d'importants profits.

Nous espérons que le *Traité de la fabrication de la soude d'après le procédé à l'ammoniaque* sera favorablement accueilli des ingénieurs-chimistes, auxquels il s'adresse tout particulièrement et qu'ils y trouveront des renseignements suffisants, non seulement pour diriger la fabrication, mais encore pour l'installation d'usines nouvelles, s'ils ne manquent pas de tenir compte en même temps des conditions locales, ce qui est d'ailleurs indispensable pour toute industrie chimique, mais bien plus encore pour celle de la soude à l'ammoniaque.

Dr L. Gautier.

Melle (Deux-Sèvres), Octobre 1905.

Digitized by Google

TRAITÉ

DE LA

FABRICATION DE LA SOUDE

D'APRÈS LE PROCÉDÉ A L'AMMONIAQUE

INTRODUCTION

DÉVELOPPEMENT DE LA FABRICATION DE LA SOUDE A L'AMMONIAQUE

Dans les temps anciens, la *soude* (*carbonate de sodium*) était retirée de la cendre de plantes marines (barille, kelp, soude de varechs), ou, mais seulement en petites quantités, d'efflorescences du sol, ou bien encore de dépôts de quelques lacs (trona, urao) [1]. Tous ces produits étaient impurs. Un grand nombre ne contenaient que 10-30 p. 100 de carbonate de sodium, la teneur de quelques-uns allait cependant jusqu'à 70 p. 100, mais, dans le plus grand nombre des cas, c'est à peine si elle dépassait 30 p. 100.

Dans l'industrie, on employait notamment la soude de la cendre de végétaux, surtout la barille, extraite sur les côtes d'Espagne (de la *Salsola soda* ou barille). L'extraction de la soude des plantes marines ne pouvait pas naturellement prendre un

[1] Voy. R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier, *Traité de chimie industrielle*, quatrième édition française, t. I, p. 638.

Digitized by Google

grand développement. La méthode de préparation était très primitive et par suite coûteuse ; à cause de cela, la soude se maintint à un prix très élevé. La consommation n'était que peu importante, la majeure partie était utilisée pour la fabrication des savons. En l'année 1834, il fut importé d'Espagne en Angleterre 12000 tonnes de barille[1] et, en 1850, 1744 tonnes ; en 1856, l'importation remonta à 2700 tonnes, mais pour retomber, en 1864, à 1262 tonnes. Depuis lors, cette industrie semble s'être complètement réduite à la préparation de la quantité nécessaire pour les besoins locaux. Au commencement du XIXe siècle, le kelp (préparé sur les côtes occidentales de la Grande-Bretagne), avec une teneur en carbonate de sodium de 10 p. 100 environ, était vendu 11 livres sterl. (275 fr.) la tonne, la barille avec une teneur de 25 p. 100 coûtait 45 livres sterl. (1125 fr.). Aujourd'hui, le prix de la soude à 98 p. 100 est d'environ 4 livres sterl. (100 fr.) la tonne.

Procédé Leblanc. — Vers la fin du XVIIIe siècle, on parvint en France à préparer la soude industriellement, par voie artificielle, avec le sulfate de sodium, d'après le procédé du médecin LEBLANC[2] ; ce ne fut d'abord, cependant, que sur une petite

[1] LUNGE, *Handbuch der Sodaindustrie*, t. II, p. 70, Braunschweig, 1894.

[2] La faible richesse des soudes françaises en carbonate de sodium rendit la France tributaire de l'Espagne pendant de longues années. Toutes les méthodes qui furent proposées par les chimistes français dans le but de produire avec le sel marin une soude égale à la barille au point de vue du prix et de la qualité ne conduisirent à aucun résultat et les prix proposés par l'Académie des sciences pour la solution du problème ne furent pas gagnés. Après comme avant, la France donna chaque année à l'Espagne 20 à 25 millions de francs pour la soude que celle-ci lui fournissait. La guerre de la Révolution étant survenue, l'importation de la soude fut empêchée ; ce fut seulement alors que l'on connut et que l'on apprit à mettre en pratique le moyen de préparer la soude d'une manière avantageuse avec le sel marin ou le sel gemme. Le Comité de salut public décréta en 1793 que les indications les plus exactes lui fussent communiquées sur toutes les fabriques de soude. Le fabricant LEBLANC fut un des premiers qui se rendirent à cette sommation ; dans l'intérêt général, il fit donc connaître les principes sur lesquels il allait se baser pour l'installation d'une fabrique de soude et son procédé fut regardé par la commission d'examen comme le plus convenable. (*Note du traducteur.*)

Digitized by Google

échelle. Le procédé fut introduit en Angleterre en 1816, et la fabrication de la soude d'après les indications de Leblanc y parvint très rapidement à un degré de prospérité beaucoup plus grand qu'en France, le pays d'origine de la méthode. Il se créa en Angleterre de nombreuses fabriques, dans lesquelles on travailla sans relâche au perfectionnement du procédé. La plupart des perfectionnements importants qu'a subis le procédé ont pris naissance en Angleterre. Dans les années vingt, le procédé se répandit dans presque tous les pays civilisés ; cependant, jusque dans ces derniers temps, l'Angleterre occupa le premier rang dans cette branche de fabrication, de sorte qu'elle fut toujours regardée comme le « pays classique de la fabrication de la soude ». Les nombres suivants, qu'indiquent Lunge et d'autres, d'après le fabricant de soude anglais Gossage, montrent le développement de cette industrie. Il a été produit par semaine en Angleterre : en 1824, 100 tonnes de soude ; en 1850-1860, 3000 tonnes et en 1878, 8000 tonnes. Dans cette dernière année, la production de tous les autres pays du monde ne s'éleva qu'à 4000 tonnes environ par semaine.

Indépendamment du procédé de Leblanc, il existe de nombreuses autres méthodes, d'après lesquelles la soude peut être préparée. Cependant, jusqu'à l'année soixante-dix du siècle dernier, aucune méthode n'a pu faire une concurrence un peu sérieuse au procédé de Leblanc, bien que de nombreuses tentatives ayant coûté d'importants capitaux aient été entreprises. Les procédés étaient toujours plus coûteux que celui de Leblanc ; la plupart ont été complètement abandonnés par leurs inventeurs.

Soude de cryolithe. — Dans les années antérieures, la fabrication de la soude avec la *cryolithe* constituait déjà une industrie exercée de façon réellement continue, bien que sur une échelle relativement faible, et elle était pratiquée en Allemagne, en Danemark et dans l'Amérique du Nord. Cette fabrication était bien rémunératrice ; cependant elle ne put prendre un grand développement, parce que les gisements de la matière première étaient peu nombreux. La cryolithe ne se rencontre en quantités

Digitized by Google

notables qu'au Groënland[1]. Actuellement, il n'existe plus qu'une fabrique de soude de cryolithe dans l'Amérique du Nord[2].

Les premiers inventeurs de la réaction servant de base au procédé à l'ammoniaque : Vogel et Fresnel. — Le seul procédé qui se soit montré comme un concurrent sérieux et durable du procédé Leblanc, et qui actuellement a complètement relégué ce dernier au second plan dans la plupart du pays, l'Angleterre exceptée, est le *procédé à l'ammoniaque*. Ce procédé fut appliqué pour la première fois dans le milieu de l'année 1830, mais cependant sans succès. Ce n'est que depuis trente ans environ qu'il a commencé à acquérir un grand développement et il est ensuite devenu très rapidement le procédé prédominant. On a beaucoup discuté sur la question de savoir quel est le véritable inventeur du procédé à l'ammoniaque[3]. Suivant une communication de A. Vogel[4], il aurait trouvé dans un livre de notes de son père une indication relative à la réaction principale du procédé à l'ammoniaque :

$$NaCl + AzH^3 + H^2O + CO^2 = NaHCO^3 + AzH^4Cl.$$

Cette note daterait de l'année 1822. Cela prouverait d'une façon positive que Vogel *senior* avait connu cette réaction. Cependant, comme il n'a rien exprimé ou publié sur son utilisation dans la pratique, qu'en tout cas il n'a non plus jamais fait d'essai pratique, il n'est pas possible de le désigner comme un des inventeurs du procédé à l'ammoniaque.

R. Lucion a publié dans la *Chemiker-Zeitung* (1889, p. 627),

[1] Il y a quelques années, on trouvait dans différentes publications périodiques une communication, d'après laquelle d'importants gisements de cryolithe auraient été découverts dans l'Amérique du Nord; cependant, depuis lors il n'a rien été publié de positif à ce sujet.

[2] Voy. Lunge, *Handbuch der Sodaindustrie*, t. III, p. 150.

[3] Voy. E. Solvay, Coup d'œil rétrospectif sur le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque, *in Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. VI, p. 282, 1903.

[4] *Chem. Zentralblatt*, 1874, p. 98.

Digitized by Google

quelques passages de la correspondance de L. Mérimée avec son neveu A. Fresnel. Voici ce qu'il est dit dans ces passages :

Paris, 5 août 1811.

«... M. Vauquelin a paru flatté de ta confiance en lui et va répéter tes expériences. Je suis allé le revoir avant-hier. Il n'avait pas encore commencé. Je pense, moi indigne, que tu ne t'es pas trompé et ce qu'il y a de piquant, c'est qu'un très habile fabricant de *soude*, M. Darcet, a essayé ton moyen... ».

21 octobre 1811.

«... Je rapporte encore de M. Vauquelin des promesses de vérifier tes expériences et l'opinion où il est qu'elles doivent réussir. Ce qui me donne un peu plus de confiance dans ces nouvelles promesses, c'est qu'il doit charger son élève M. Chevreul de la besogne... En attendant, tu pourras employer tes soirées à répéter un peu plus en grand ton expérience, dans l'intention de déterminer ce que tu perds de *carbonate d'ammoniaque* ».

Paris, 14 avril 1812.

«... Thénard m'a répondu que ton procédé est bon, mais il lui paraît plus dispendieux que celui qu'on suit... Cependant, il le trouve susceptible d'être exécuté en grand, surtout dans une fabrique de *muriate d'ammoniaque* ».

Lucion fait à ce sujet les remarques suivantes :

Si l'on compare ces passages avec une communication de L. Fresnel [1], d'après laquelle l'illustre créateur de l'optique moderne s'était surtout occupé, avant d'entreprendre ses études optiques, de la préparation à bon marché de la soude avec le sel marin, on arrive nécessairement à cette conclusion qu'il s'agissait dans cette correspondance de la fabrication de la soude avec le sel marin et le carbonate d'ammonium, avec formation de chlorure d'ammonium.

[1] *Œuvres complètes* de A. Fresnel, publiées par de Sénarmont, Verdet et L. Fresnel, t. II, p. 813, 815 et 825.

Digitized by Google

Cette argumentation ne me semble pas reposer sur une base assez solide pour qu'on puisse attribuer à FRESNEL l'honneur de la découverte du procédé à l'ammoniaque. En outre, le carbonate d'ammonium ne convient pas pour la réaction, ce doit être du bicarbonate d'ammonium.

L. MOND [1] a fourni de très précieux documents pour l'histoire du procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque. D'après ces documents, il résulte que plusieurs années avant 1838, époque à laquelle DYAR et HEMMING prirent leur premier brevet, J. THOM a appliqué le procédé à l'ammoniaque. MOND s'exprime à ce sujet de la manière suivante :

« Je dois à Mr WATSON SMITH des indications exactes concernant les anciens travaux de THOM sur cet objet. De lettres de Mr THOM, dont l'authenticité est confirmée par une lettre de Mr WILLIAM HENDERSON, de Glascow, il résulte que Mr THOM a fabriqué de la soude, par l'intermédiaire de carbonate d'ammoniaque, dès l'année 1836, dans la fabrique de Mrs TURNBULL et RAMSAY, à Camlachie [2], où dans ce temps-là il remplissait les fonctions de chimiste. Mr THOM mélangeait intimement les deux sels avec une petite quantité d'eau et il soumettait le magma obtenu, introduit dans des sacs, à l'action d'une presse, afin de séparer le liquide d'avec le bicarbonate formé. Ce bicarbonate était utilisé pour la préparation de cristaux de soude, dont 200 livres environ étaient fabriquées par jour. Le liquide était évaporé, mélangé avec de la craie et chauffé dans des cornues en fer, afin de récupérer le carbonate d'ammoniaque. Lorsque ce procédé eut été appliqué pendant un an environ, Mr THOM quitta la fabrique de Camlachie et ne s'occupa plus de l'affaire ».

[1] *Chemische Industrie,* 1886, p 8.

[2] Le monocarbonate d'ammoniaque ne pouvait pas naturellement transformer le sel marin en bicarbonate de soude. Mais le carbonate d'ammoniaque du commerce était formé dans ce temps, beaucoup plus encore qu'aujourd'hui, de sesquicarbonate, qui, dans tous les cas, lors de la réaction agissait comme un mélange de carbonate et de bicarbonate d'ammonium. LUNGE (*loc. cit.*, p. 3) dit, du reste, aussi qu'il est incontestable que dans cette fabrique THOM mélangeait du bicarbonate d'ammonium avec du sel marin et un peu d'eau.

Digitized by Google

Première application industrielle du procédé Thom. — De ces communications, il résulte évidemment, à mon avis, que THOM doit être considéré comme le premier inventeur du procédé industriel de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. MOND (*loc. cit.*) et LUNGE (*loc. cit.*, t. III, p. 3) ne veulent pas, il est vrai, que ce mérite doive être attribué à THOM, parce que les différentes phases du procédé sont pratiquées aujourd'hui autrement que du temps de THOM. LUNGE avance notamment que THOM lui-même ne semble pas avoir pensé avoir découvert un procédé pratiquement applicable ou même ayant de la valeur. Cette dernière assertion est basée sur ce fait que THOM a considéré qu'il ne valait pas la peine de faire breveter le procédé ou de faire quoi que ce soit pour le faire connaître et s'en faire attribuer le mérite de la découverte. Son activité sous ce rapport serait donc restée complètement stérile pour le monde et elle ne saurait en aucune façon diminuer le mérite des inventeurs (DYAR et HEMMING), travaillant sans avoir la moindre connaissance des tentatives de THOM.

Je ne puis pas adopter cette opinion de LUNGE. Il est certainement exact que THOM n'a pas réussi à introduire sa découverte d'une façon durable dans la pratique sur une grande échelle. Mais le fait est que THOM a, en réalité, préparé pratiquement de la soude d'après la réaction principale du procédé à l'ammoniaque.

Il est absolument invraisemblable que DYAR et HEMMING, que MOND et LUNGE désignent comme les inventeurs proprement dits du procédé à l'ammoniaque, n'aient rien connu de la fabrication de THOM. En outre, la fabrique de DYAR et HEMMING n'a pas eu non plus de succès, car après avoir éprouvé de grosses pertes elle est tombée en faillite. Le technologiste qui le premier a rendu industrielle et rémunératrice la fabrication de la soude à l'ammoniaque, ERNEST SOLVAY, a toujours pensé avoir découvert à nouveau la réaction du procédé [1], sans avoir aucune connaissance d'autres inventeurs, par conséquent aussi dans l'ignorance des tentatives de DYAR et HEMMING.

Si donc on ne veut pas faire passer THOM comme inventeur, il

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1888, t. XII, p. 1573.

Digitized by Google

faut aussi conséquemment exclure Dyar et Hemming. Ils ne sont arrivés, pas plus que Thom, à aucun résultat pratique durable.

Si Thom n'a pas pris de brevet pour son procédé, cela ne prouve pas du tout qu'il ait méconnu la valeur de sa découverte. Les moyens lui ont probablement manqué, car, suivant les indications de Lunge [1], il n'avait comme traitement annuel que 750 francs ! Rien ne prouve non plus d'ailleurs que Thom ait regardé le procédé comme dépourvu de valeur. S'il n'a pas pu poursuivre plus longuement son application, c'est très probablement pour cette simple raison, qu'il n'a pas réussi à faire comprendre à d'autres la valeur de la découverte. Pour cette raison, on ne peut pas lui refuser le mérite d'avoir fait la découverte. On a déjà dit souvent qu'il est plus difficile d'introduire une découverte dans la pratique que de la faire, ce qui en principe est parfaitement exact.

Si Thom n'a pas effectué les différentes opérations du procédé comme plus tard elles l'ont été par Solvay et par d'autres, cette circonstance ne prouve pas qu'il n'a pas fait la découverte. La réaction principale sur laquelle repose le procédé à l'ammoniaque a cependant été positivement appliquée par Thom, et non seulement comme expérience de laboratoire, mais encore dans la pratique réelle, puisque, comme Mond l'a dit (*loc. cit.*), Thom a fabriqué par jour, pendant un an environ, à peu près 100 kg. de cristaux de soude. C'est à mon avis le point décisif, et je dois, par suite, regarder Thom comme le premier inventeur du procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Dyar et Hemming. — Dyar et Hemming prirent leur premier brevet le 6 octobre 1838. Le procédé décrit dans ce brevet était exactement le même que celui que Thom avait appliqué dans la pratique. On devait également employer du carbonate d'ammonium solide, la solution du sel ammoniac devait être évaporée et le résidu sec décomposé à chaud avec de la craie. Le 18 mai 1840, ils prirent un brevet d'addition relatif à des perfectionne-

[1] *Handbuch der Sodaindustrie*, t. III, p. 3.

Digitized by Google

ments. Ceux-ci consistaient surtout en ce que pour la précipitation du bicarbonate on proposait l'emploi d'un courant de gaz acide carbonique et en outre le liquide séparé du bicarbonate ne devait plus être évaporé, mais distillé directement avec de la chaux. Ils proposaient également d'emprunter l'acide carbonique à un four à chaux.

Dans ce brevet de Dyar et Hemming sont indiqués clairement les principes fondamentaux du procédé à l'ammoniaque, tel qu'encore aujourd'hui il est appliqué en grand. Les fabriques actuelles travaillent en principe d'après le brevet de Dyar et Hemming, seulement les appareils et la conduite des opérations ont subi de très importants perfectionnements. A Dyar et Hemming revient donc le mérite d'avoir considérablement perfectionné, dans le sens technique, le procédé à l'ammoniaque, mais dans l'exécution pratique, comme on l'a déjà fait remarquer, ils n'ont pas été plus heureux que Thom. Leur propre fabrique de *Withechapel* tomba en faillite ; et une grande installation établie d'après leur système dans la fabrique de Muspratt, à Newton, subit le même sort, après avoir dépensé plus de 200000 francs en essais. La raison de cet insuccès doit être attribuée à des pertes trop grandes en ammoniac.

Kunheim, Seybel, Bower, Gossage, Deacon, Schlösing et Rolland. — En tout cas, les brevets et les essais de fabrication de Dyar et Hemming avaient attiré l'attention sur le nouveau procédé, car dans les années suivantes de nouvelles expériences furent entreprises de tous côtés. Nous nommerons tout d'abord : Kunheim, à Berlin, Seybel, à Vienne, Bower, à Leeds, sur le mode de travail desquels on connaît peu de chose. L. Mond (*loc. cit.*) cite en outre les brevets de William Gossage (21 février 1854), de Türk (26 mai 1854), de Schlösing (11 juin 1854) et de Deacon (8 juillet 1854) ; ces procédés n'ont pas donné de bons résultats. Les expériences de Schlösing et Rolland, dans la fabrique de *Puteaux*, près *Paris*, attirèrent vivement l'attention, mais après deux années d'existence cette fabrique dut aussi se fermer. Le motif indiqué comme cause de l'insuccès de Schlösing

Digitized by Google

et Rolland, c'est-à-dire la trop grande élévation de l'impôt sur le sel en France à cette époque, est inadmissible, comme le fait remarquer Mond (*loc. cit.*).

Honigmann, Solvay. — De 1858 à 1863, les tentatives en vue de l'introduction du procédé à l'ammoniaque semblent avoir fait presque complètement défaut. De 1863, datent les premières expériences d'Ernest Solvay, à *Couillet*, en Belgique. Solvay est le premier qui soit parvenu à pratiquer d'une façon durable et rémunératrice la fabrication de la soude à l'ammoniaque, et il doit par suite être considéré comme le véritable *fondateur technique* de l'industrie de la soude à l'ammoniaque. Mais il est absolument impossible de regarder Solvay, comme le font quelques-uns [1], comme l'inventeur du procédé. Un procédé qui a déjà été appliqué dans toute une série de fabriques ne peut pas être *découvert* à nouveau.

L. Mond (*loc. cit.*) est aussi de mon avis et comme moi il considère Solvay comme le véritable fondateur technique de l'industrie de la soude à l'ammoniaque, ce qui toutefois n'est admissible qu'avec certaines restrictions. De nombreux industriels, tout à fait indépendamment de Solvay, et avec des appareils tout autres que ceux qui sont employés par Solvay, sont également parvenus à introduire le procédé dans la pratique. Nous citerons notamment Honigmann, l'ingénieux inventeur de la locomotive sans feu. Honigmann a dès les premiers mois de l'année 1870 produit en grand avantageusement de la soude à l'ammoniaque ; plusieurs fabriques travaillant d'après son système ont été érigées

[1] Dans une communication à la *Chemiker-Zeitung* du 24 novembre 1888, on cite le passage suivant du compte rendu du jubilé de la Société Solvay, célébré à l'occasion du vingt-cinquième anniversaire de sa fondation : « Dans le cours de ses recherches, il découvrit, ignorant les travaux faits antérieurement par d'autres dans le même champ, la réaction fondamentale du procédé à l'ammoniaque, pour laquelle il prit un brevet en 1861, en vue de son application industrielle ». Cette déclaration ne saurait être prise au sérieux. En tout cas, il m'est absolument impossible de croire que lors de ses travaux Solvay n'aurait pas eu connaissance des nombreuses tentatives faites précédemment dans le même sens.

Digitized by Google

en Allemagne. L'assertion de Mond, suivant laquelle reviennent incontestablement à Solvay l'honneur et le mérite de l'invention des appareils, qui pouvaient *seuls* contribuer à amener le procédé à l'état de prospérité générale qu'il offre actuellement, ne peut pas par suite être maintenue.

Toutefois, on est obligé de reconnaître que Solvay fut le premier qui démontra la possibilité de tirer d'importants bénéfices de l'exploitation industrielle du procédé, et cela seul lui assure un très grand mérite. Les premières tentatives de Solvay furent du reste suivies d'insuccès, comme les premières expériences d'autres industriels. « Durant cinq années d'un travail incessant dans les conditions les plus difficiles, il fallut imaginer et construire toute une série d'appareils nouveaux, avant de pouvoir arriver à réaliser sur une grande échelle les différentes opérations de la belle découverte, mais malheureusement stérile, de Mrs Dyar et Hemming ». Ainsi s'exprime L. Mond (*loc. cit.*). Il fallait également, pour surmonter ces difficultés, une très grande somme d'énergie. Et par l'application pratique en grand du procédé, Solvay a prouvé qu'il était rémunérateur et il a montré la voie à d'autres.

Les industriels qui, comme Honigmann et d'autres, ont également appliqué le procédé en grand, employèrent cependant généralement d'autres appareils que Solvay. Il y avait pour cela différentes raisons. Quelques-uns des appareils de Solvay, comme, par exemple, les tours d'absorption, ne sont possibles que pour une grande exploitation, d'autres étaient protégés par des brevets. En outre, on ne savait exactement quels appareils Solvay employait en réalité. Les appareils brevetés sont si nombreux que personne n'a pu remarquer quelles étaient les constructions réellement en activité. On a souvent avancé que Solvay n'avait fait breveter que les procédés et appareils qu'il avait rejetés.

En tout cas, on ne peut pas prétendre que l'appareillage de Solvay ait été imité dans son ensemble ; quelques-uns de ses appareils ont cependant servi de types.

Solvay a de beaucoup surpassé ses concurrents dans l'exécu-

Digitized by Google

tion technique du procédé, aussi bien dans la convenance des appareils que dans la façon de conduire le travail. Ce n'est qu'après de longues années que d'autres fabriques ont réussi à obtenir les mêmes rendements. Cela a tenu notamment à ce que l'on avait attaché trop peu d'importance au côté chimique du procédé, à la composition exacte de la solution salée ammoniacale, à la haute teneur centésimale des gaz du four à chaux, etc. Solvay, comme le montre ses brevets, s'est dès le début occupé de ces points avec la plus grande attention.

Mais le côté technique pur du procédé à l'ammoniaque n'a pas été le seul dans lequel Solvay ait dépassé ses concurrents. Les énormes résultats auxquels il est parvenu doivent aussi être en partie attribués à sa perspicacité dans les affaires. Solvay s'est montré non seulement un industriel génial, mais encore un excellent négociant, il est par conséquent un fabricant accompli. C'est ce que Solvay a montré tout particulièrement lors de l'installation de ses fabriques. Celles-ci ne se trouvent que dans des localités où se rencontrent les conditions fondamentales pour l'obtention de profits : matières premières et matières auxiliaires à bon marché, bons moyens de transport et marché favorable. Des mines de sel et de houille et des carrières de pierre calcaire leur appartenant rendent les fabriques de Solvay complètement indépendantes des variations de prix de ces matières.

Développement de la Société Solvay. — La Société Solvay, de Bruxelles, par ses propres fabriques et celles qui y sont associées, domine l'industrie de la soude du monde tout entier. Un tiers environ de la production totale de la soude est préparé dans les fabriques travaillant d'après Solvay. C'est un résultat si brillant qu'on ne trouve dans l'industrie chimique aucun autre exemple qui puisse lui être comparé.

Par suite de l'entente de Solvay avec L. Mond, la soude à l'ammoniaque prit pied de très bonne heure en *Angleterre,* bien que dans ce pays la concurrence avec la fabrication de la soude par le procédé de Leblanc fût très difficile ; cette dernière fabrication était pratiquée en Angleterre sur une très grande échelle. En

Digitized by Google

Allemagne, il ne fut tout d'abord fait par HONIGMANN que de faibles tentatives ; en *Autriche*, on n'en fit même pas du tout, bien que dans ce pays, comme en Allemagne, il y eut des localités tout à fait favorables pour l'établissement de fabriques de soude à l'ammoniaque.

Dans les cercles compétents de l'*Allemagne*, la fabrication de la soude à l'ammoniaque fut autrefois considérée comme n'ayant que très peu d'avenir, comme on peut s'en rendre compte d'après de nombreuses publications de ce temps. Les opinions erronées qui régnaient en *Allemagne* sur l'importance de la soude à l'ammoniaque sont très bien exprimées par une communication contenue dans *Wagners Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie* pour 1878, p. 368. Un correspondant y dit qu'il a été produit en 1878 les quantités suivantes de *soude Solvay* :

Fabrique de Couillet . . .	7500000 kg.
» de Dombasle . .	20000000 »
» en Angleterre . .	13000000 »
Total . . .	40500000 kg.

Le correspondant fait à ce sujet la très spirituelle remarque suivante : « Celui qui, en présence de pareils résultats, ne veut pas se convaincre que l'introduction de la *soude Solvay* produira une révolution dans la grande industrie chimique, et veut encore provoquer une croisade contre la soude à l'ammoniaque, *ne ressemble pas à* PIERRE L'ERMITE, *mais à son âne* ».

Le reproche contenu dans cette remarque était dans ce temps parfaitement justifié. Dans les rapports sur les progrès de l'industrie chimique, on prémunissait précisément dans les années soixante-dix et suivantes, contre de nouvelles installations dans la grande industrie chimique (sous cette dénomination on doit comprendre surtout la fabrication de la soude), parce que dans cette industrie l'Allemagne ne pourrait jamais entrer en concurrence avec l'Angleterre. Un droit protecteur élevé pouvait seul, disait-on, rendre possible la fabrication de la soude en *Allemagne*. Lorsqu'en 1879 les droits protecteurs pour la soude furent rele-

Digitized by Google

vés, on regarda de nouveau comme très risqué, dans la crainte de voir abaisser les droits, l'établissement de nouvelles installations. Et dans le fait, on n'en établit que très peu pour l'introduction du procédé à l'ammoniaque, bien que HONIGMANN, par sa fabrique de *Grevenberg, près d'Aix-la-Chapelle*, eut démontré que le procédé pouvait *en Allemagne* être exploité avec profit. Il ne fut créé que quelques petites fabriques, dans des localités très peu convenables, où les matières premières étaient très chères, où par conséquent il n'y avait aucune chance de succès. La fabrication de la soude à l'ammoniaque ne prit un réel essor en Allemagne que lorsque SOLVAY y créa des fabriques. La première fabrique fut l'usine de Whylen, dans laquelle BOLLEY avait précédemment essayé sans succès la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Cette fabrique, dont SOLVAY prit possession en 1880, n'avait pas dans ce temps une grande importance, parce que par sa situation tout à fait dans le sud de l'Allemagne elle était assez isolée. D'autant plus que la mise en activité, en 1883, de la fabrique de Bernburg, fut ressentie dans les cercles de l'industrie allemande de la soude. Cette fabrique, qui était placée dans une situation extraordinairement favorable, aussi bien relativement aux conditions de production qu'au point de vue des débouchés, fut ouverte pour une production d'environ 50 tonnes par jour. Cette production s'éleva ensuite très promptement à 100 tonnes environ par jour et depuis 1886 la fabrique produit par jour 200 tonnes, soit 70000 tonnes par an. C'est une production dont jusqu'alors on n'avait jamais entendu parler en Allemagne. Les industriels compétents avaient déclaré qu'une production aussi grande était absolument impossible. A la suite de l'établissement des fabriques de soude de SOLVAY en *Allemagne*, la production fut doublée dans l'espace de peu d'années, et l'*Allemagne*, de pays importateur de soude qu'elle était auparavant, devint un pays exportateur. Le tableau relatif à l'importation et à l'exportation de la soude par l'Allemagne, que nous donnons à la page 15, montre quel essor ces conditions ont provoqué.

Développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque

Digitized by Google

Tonnes de 1000 kg.

ANNÉES	Soude calcinée			Soude caustique			Soude brute et soude cristallisée			Bicarbonate de sodium			Soudes de toutes sortes calculées en carbonate de sodium à 100 p. 100			
	Importation	Exportation	Import. en plus — = Export. en plus + =	Importation	Exportation	Import. en plus — = Export. en plus + =	Importation	Exportation	Import. en plus — = Export. en plus + =	Importation	Exportation	Import. en plus — = Export. en plus + =	Importation	Exportation	Importation en plus	Exportation en plus
1883	5470	4490	— 970	5230	1270	— 3960	9330	3560	— 5570	420	135	— 285	15960	7450	8210	—
1884	3760	11080	+ 7320	3610	1640	— 1970	6680	4640	— 2040	457	207	— 250	11050	14850	—	3800
1885	2020	11980	+ 9960	3260	1350	— 1910	6100	5320	— 780	470	315	— 155	8940	15740	—	6800
1886	2320	11480	+10160	2030	1470	— 560	1220	6100	+ 4880	470	305	— 165	4590	15690	—	11100
1887	1440	15700	+14260	1820	1790	— 30	530	5880	+ 5350	506	298	— 208	4250	20120	—	15870
1888	1190	17670	+16480	1390	1300	— 90	230	5580	+ 5350	594	272	— 322	3410	21320	—	17910
1889	400	19530	+19130	1160	1070	— 90	70	3360	+ 3290	726	200	— 526	2300	21930	—	19630
1890	330	27050	+26720	710	1420	+ 710	80	5050	+ 4970	514	317	— 197	1620	30460	—	28840
1891	200	35300	+35100	350	3190	+ 2840	90	7870	+ 7780	370	320	— 50	950	41830	—	40880
1892	150	34850	+34430	420	5820	+ 5400	290	3840	+ 3550	320	270	— 50	1030	42570	—	41540
1893	420	30430	+30000	380	4910	+ 4530	250	2500	+ 2250	340	250	— 90	1240	36930	—	35690
1894	750	33560	+32810	320	6550	+ 6230	320	1660	+ 1340	260	290	+ 30	1460	41660	—	40200
1895	680	31430	+30750	450	3630	+ 3180	470	1570	+ 1100	328	340	+ 12	1650	36080	—	34430
1896	1300	41110	+39810	620	5190	+ 4570	190	1700	+ 1510	380	370	— 10	2390	47500	-	45110
1897	920	45670	+44750	910	4790	+ 3880	110	1790	+ 1680	320	680	+ 360	2290	51780	—	49490
1898	520	37100	+36580	580	5120	+ 4540	220	1940	+ 1720	220	980	+ 760	1480	44100	—	42620
1899	514	40566	+40052	1267	3885	+ 2618	92	1704	+ 1612	190	879	+ 689	2213	45811	—	43598
1900	373	44316	+43943	4711	1913	— 2798	31	1392	+ 1361	203	1314	+ 1111	6190	47333	—	41143
1901	178	45967	+45789	264	4926	+ 4662	37	1382	+ 1345	120	1086	+ 966	604	5242	—	51808
1902	103	53109	+33006	106	5650	+ 5544	61	2449	+ 2388	108	954	+ 846	342	41091	—	40749

Digitized by Google

en Allemagne. — Abstraction faite de quelques exceptions, le chiffre de l'exportation est depuis 1891 aussi élevé que le montant de la production totale de l'Allemagne au commencement de l'année 1870.

Le grand accroissement de la production de la soude en Allemagne, qui a eu lieu à partir de 1880, a été fréquemment regardé comme l'effet des droits protecteurs établis en 1879. Mais cela est en tout cas une application trop à la lettre de la locution : *Post hoc, ergo propter hoc.*

L'accroissement est en réalité dû d'abord à la consommation de plus en plus grande de la soude en *Allemagne* et ensuite principalement à l'entrée en scène de Solvay. On a tout à fait tort de soutenir que Solvay n'a établi des fabriques en *Allemagne* qu'à cause des droits protecteurs. La soude ne supporte pas de prix de transport élevés, les fabriques doivent se trouver dans le voisinage du marché. C'est pour cela que Solvay dut, pour conquérir le marché allemand, établir des fabriques dans le pays même. Les points que Solvay a choisis sont excellemment placés ; il a démontré que la soude peut être préparée en *Allemagne* au même prix, sinon à un prix plus bas qu'en *Angleterre.* Une remarque du technologiste bien connu, Rudolph von Wagner montre combien les conditions ont changé. En 1878, à propos d'un prospectus de la Société Wegelin et Hübner, dans lequel on affirmait la possibilité d'exporter de la soude d'*Allemagne* en *Angleterre*, il disait « *Risum teneatis amici* ». Cette façon de parler n'avait rien d'étonnant en ce temps-là ; aujourd'hui, on pourrait rire de celui qui en dirait autant. Car, dans le fait, depuis plusieurs années, de la soude est importée par l'*Allemagne* en *Angleterre*, comme le montrent les statistiques, les rapports des chambres de commerce, etc. Goldstein donne à ce sujet les indications suivantes :

Digitized by Google

Années	Importation en Allemagne en hectokilogrammes		Exportation de l'Allemagne en hectokilogrammes	
	Totale	De la Grande-Bretagne	Totale	Dans la Grande Bretagne
—	—	—	—	—
1886. . . .	13200	10800	114800	1200
1887. . . .	14400	9400	157000	4100
1888. . . .	11900	4000	176700	2600
1889. . . .	4000	3400	195300	3400
1890. . . .	3300	2600	270300	6200
1891. . . .	2000	1600	353000	21500
1892. . . .	1500	1000	345800	7100
1893. . . .	4200	3600	304300	600
1894. . . .	7500	7000	335600	23200

Si réellement le développement de la fabrication de la soude Solvay en *Allemagne* devait être attribué aux droits protecteurs, ce serait une conséquence de ces droits que l'industrie allemande de la soude n'a désiré en aucune façon. Par la concurrence des fabriques de Solvay établies en *Allemagne*, les prix de la soude furent réduits pendant des années à un niveau si bas qu'un grand nombre de fabriques de soude allemandes d'alors, qui auraient dû être protégées, furent obligées de suspendre leur travail. Les autres éprouvèrent de grands dommages et ne purent se soutenir qu'avec une peine extrême. La lutte se termina par une victoire complète pour Solvay. Sa demande, d'avoir entre les mains la moitié de la production totale de la soude en Allemagne, lui fut accordée.

L'industrie allemande de la soude Leblanc, qui en son temps intervint si vivement en faveur des droits protecteurs, a presque disparu. Tandis qu'en 1878, vingt fabriques environ préparaient de la soude Leblanc, aujourd'hui il n'en existe plus que cinq s'occupant de cette fabrication, les autres ayant cessé leur travail.

On voit d'après cela, que même les droits protecteurs ne procurent pas la protection, lorsqu'on demeure les bas croisés. Si les fabricants de soude allemands avaient dans les années soixante-dix pris énergiquement en main la préparation de la soude à l'ammoniaque et s'ils avaient établi les usines dans les

Digitized by Google

endroits convenables, la société étrangère SOLVAY ne dominerait pas aujourd'hui en *Allemagne*.

D'après des évaluations approximatives, des indications exactes font défaut, on fabrique annuellement en *Allemagne* 300000 tonnes de soude (calculée à l'état de carbonate de sodium avec 98 p. 100 Na^2CO^3); sur cette quantité, il n'y a qu'environ 12 p. 100 de soude LEBLANC. Si SOLVAY prépare à lui seul la moitié de la quantité totale, ses trois fabriques ont une faculté de production de 150000 tonnes par an [1].

Développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque dans les autres pays. — Le procédé à l'ammoniaque a été introduit en *Autriche* pour la première fois en l'année 1883 dans la fabrique de la Société de *Sczcakowa*, en *Galicie*. En l'année 1884, SOLVAY érigeait à *Ebensee*, avec le concours de la Société de produits chimiques et métallurgiques d'*Aussig*, une grande fabrique de soude à l'ammoniaque. Dans ces derniers temps, une fabrique a été établie en *Bosnie*, à *Dolny-Tuszla*, avec une production de 16000 tonnes environ et SOLVAY a construit une nouvelle usine en *Transylvanie*. En outre, une fabrique a été érigée en *Autriche*, d'après mes plans. La production totale de la soude à l'ammoniaque en Autriche est évaluée en chiffres ronds à 50000 tonnes.

En *France*, la fabrication de la soude à l'ammoniaque est pratiquée sur une échelle relativement très grande. SOLVAY possède une usine à *Varangéville-Dombasle*, près *Nancy* ; c'est une des plus grandes fabriques du monde [2].

C'est en *Angleterre* que la fabrication de la soude par le procédé LEBLANC a résisté le plus longtemps, parce que c'est dans ce pays qu'elle avait pris le plus grand développement et qu'elle y a

[1] La part de la Société SOLVAY est probablement encore plus grande.

[2] La soude à l'ammoniaque est en outre fabriquée en France par la soudière de la Meurthe, à Varangéville, l'usine de la Madeleine-devant-Nancy et la soudière du Salin-de-Giraud. — La quantité de soude à l'ammoniaque fabriquée par les différentes usines françaises s'est élevée à 210000 tonnes en 1902. (*Note du traducteur.*)

Digitized by Google

aussi toujours progressé avec le temps. Même actuellement, l'*Angleterre* prépare plus de soude LEBLANC que de soude à l'ammoniaque ; cependant l'industrie de la soude LEBLANC va toujours en rétrogradant lentement, tandis que s'accroît la production de la soude à l'ammoniaque. L'*Angleterre* possède la plus grande fabrique de soude à l'ammoniaque du monde, celle de BRUNNER, MOND AND CY, à *Northwich*. Cette fabrique produit annuellement plus de 200000 tonnes de soude (calculée à l'état de carbonate de sodium avec 98 p. 100 Na^2CO^3), c'est-à-dire une quantité égale aux deux tiers de la production totale de l'*Allemagne*.

La soude à l'ammoniaque n'est pas seulement préparée dans les pays européens que l'on vient de nommer, car elle l'est aussi en Belgique et en Russie, et principalement par des fabriques de la Société SOLVAY. Dans les autres pays de l'Europe, l'industrie de la soude à l'ammoniaque fait complètement défaut, bien que dans plusieurs d'entre eux les conditions soient favorables pour la fabrication, ainsi, par exemple, en Italie et en Espagne. Parmi les pays en dehors de l'Europe, la Russie (en Sibérie) et les Etats-Unis de l'Amérique du Nord ont une industrie de soude à l'ammoniaque déjà bien développée.

Dans ces deux pays, la Société SOLVAY est fortement intéressée dans la fabrication existante.

Digitized by Google

Digitized by Google

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA CHAUX ET DE L'ACIDE CARBONIQUE

Généralités. — La préparation ou cuisson de la chaux appartient aux opérations chimiques les plus anciennes qui aient été pratiquées en grand. Autrefois, cette opération n'était effectuée qu'en vue de l'obtention de chaux ; l'acide carbonique résultant de la cuisson se dégageait dans l'air. Aujourd'hui, on procède encore de cette façon avec la plupart des fours à chaux usités dans la pratique. Au siècle précédent, le besoin d'acide carbonique ou de gaz riches en acide carbonique se fit sentir dans différentes industries. Pour se procurer ce gaz, on brûla d'abord du bois, du charbon ou du coke, en aspirant les gaz résultant de la combustion. Avec ce procédé, on ne peut cependant, comme le montre le calcul théorique, obtenir qu'un gaz ne contenant pas, dans le cas le plus favorable, plus de 21,5 p. 100 d'anhydride carbonique ; mais, dans la pratique, on n'arrive qu'à 15 à 18 p. 100. En outre, dans un pareil procédé, toute la chaleur du combustible est presque toujours perdue ; l'acide carbonique préparé de cette façon revient par suite à un prix très élevé.

En préparant de la chaux par cuisson ou calcination de pierres calcaires, on obtient facilement un gaz contenant en moyenne 30 à 33 p. 100 en volume d'anhydride carbonique ; en procédant avec soin et se servant de grands fours bien construits, on peut même atteindre une teneur encore plus haute. En outre, les gaz de four à chaux ont le grand avantage d'être produits sans frais, si l'on a emploi pour la chaux obtenue en même temps, ce qui est le cas en différentes circonstances. De pareils fours à chaux, dont on utilise simultanément la chaux vive et les gaz chargés d'acide carbonique, sont employés sur une très

Digitized by Google

grande échelle dans les industries du sucre de betterave et de la soude à l'ammoniaque.

Comme on l'a déjà dit dans l'introduction, Dyar et Hemming proposèrent, dans un brevet, dès l'année 1840, d'emprunter à un four à chaux l'acide carbonique nécessaire pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Cela était même d'autant plus à propos que, dans le procédé à l'ammoniaque, on emploie entièrement pour la décomposition du sel ammoniac la quantité de chaux caustique correspondant à l'acide carbonique nécessaire. Cependant, les inventeurs qui, après Dyar et Hemming, voulurent introduire dans la pratique le procédé à l'ammoniaque, se sont servi pour la préparation de l'acide carbonique d'un four où ils brûlaient du coke [1]. Cela explique peut-être en partie les insuccès qu'ils ont éprouvés.

La cuisson de la chaux avait lieu autrefois d'une façon très primitive ; il était notamment dissipé beaucoup de combustible. Les anciens fours à chaux étaient à marche intermittente. Le four était rempli de pierres calcaires ; son contenu était ensuite réchauffé lentement au moyen de foyers placés à sa partie inférieure, après quoi on procédait à la cuisson en élevant graduellement la température. On devait pour cela maintenir au rouge blanc durant un long espace de temps tout le contenu du four ; dans cette période, les gaz ayant chauffé le calcaire se dégageaient dans l'atmosphère par le gueulard avec une température d'environ 600° et plus. Il se perdait, par suite, de cette façon beaucoup de chaleur. La consommation de combustible avec de pareils fours peut être évaluée à environ 40 à 60 parties de bonne houille pour 100 parties de chaux produite. Si déjà l'emploi d'un four à chaux à marche intermittente n'est pas convenable pour les usages industriels en général à cause de sa trop grande consommation de combustible, il l'est encore moins pour le cas où l'on veut utiliser les gaz perdus, parce que la composition de ces gaz est extrêmement variable. Au début de l'opéra-

[1] C'est ce qui avait encore lieu en 1883 dans un cas parfaitement connu de moi.

Digitized by Google

tion, les gaz offrent tout au plus la teneur en acide carbonique de gaz ordinaires de foyers, c'est-à-dire qu'ils en renferment environ 10 à 12 p. 100. Pendant la période de cuisson proprement dite, cette teneur s'élève à 30 p. 100 environ et elle revient ensuite peu à peu à 12 p. 100. Une marche régulière de la fabrication de la soude à l'ammoniaque est rendue ainsi pratiquement impossible. Avec de pareils fours intermittents, il y a, en outre, cet inconvénient que pendant la vidange et le chargement à nouveau le travail du four est complètement arrêté et que par suite pendant ce temps il n'est pas possible de recueillir des gaz chargés d'acide carbonique. On devrait donc toujours avoir des fours de réserve.

Les raisons qui précèdent expliquent pourquoi, dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque, absolument comme dans la fabrication du sucre de betteraves, on ne se sert que de fours à chaux à marche continue. Avec ces fours, la chaux cuite est retirée à des intervalles plus ou moins éloignés, pendant qu'en même temps on ajoute dans le four une nouvelle charge de pierre calcaire. On peut dans les fours à chaux continus distinguer les trois systèmes suivants :

1. *Fours à cuve avec foyers.* — Ces derniers peuvent être des foyers ordinaires à grille plane, au demi-gaz ou au gaz de gazogènes. Ces fours sont aussi nommés *fours à longue flamme.*

2. *Fours à cuve sans foyer.* — Le combustible est réparti entre les pierres à cuire. On nomme aussi ces fours *fours à courte flamme* [1].

3. *Fours annulaires.*

I. — Fours à cuve avec foyers

Les figures 1 à 4 représentent un pareil four en élévation et en coupes. Cette construction était autrefois très employée sous différentes formes dans l'industrie du sucre, ainsi que, mais moins fréquemment, dans la fabrication de la soude à l'ammo-

[1] L'usage de cuire la pierre calcaire en interposant le combustible entre les différentes pierres à cuire est en lui-même déjà ancien. Mais les anciens fours étaient très primitifs.

Digitized by Google

niaque. Le four consiste en un cône creux, construit en matériaux réfractaires.

Ch est une couche de briques réfractaires, formée elle-même de deux couches distinctes. La couche intérieure, épaisse de 150-350 mm. environ, est construite en briques très réfractaires ; l'extérieure se compose de matériaux moins résistants et a une épaisseur d'environ 200-300 mm. Le four est entouré d'une

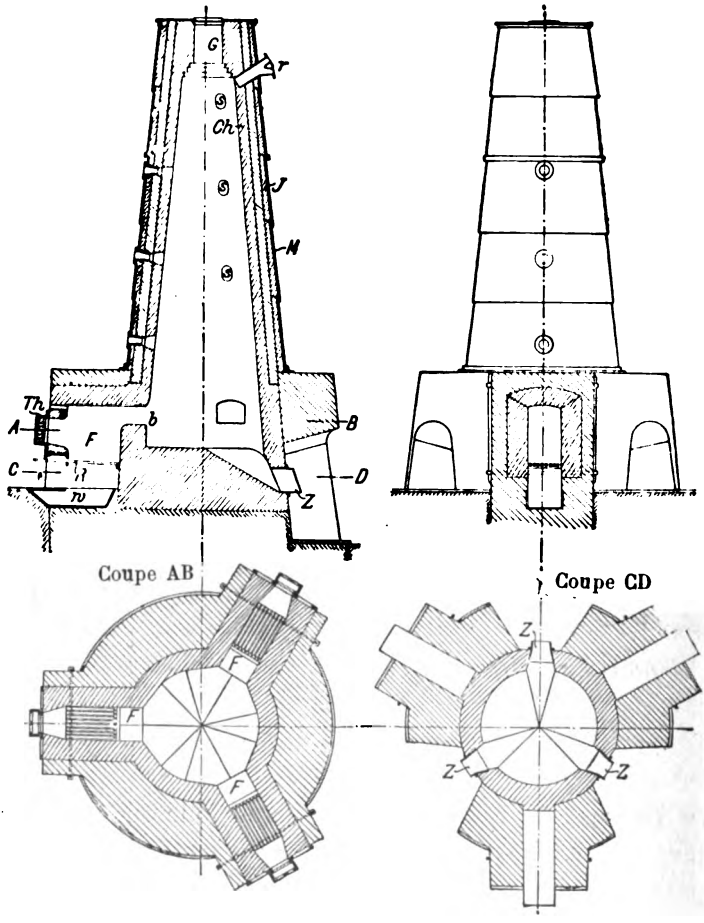


Fig. 1-4. — Four à chaux avec foyers.

enveloppe ou chemise en fer doux M. Entre cette enveloppe et la couche de briques réfractaires, se trouve un espace de 100 mm.

Digitized by Google

environ, qui est rempli d'une matière isolante J, consistant en mâchefer finement pulvérisé, ou mieux encore en terre à infusoires (Kieselgur). La poussière de mâchefer provenant des rampants des foyers des chaudières à vapeur, mais qu'il n'est pas toujours facile de se procurer en quantité suffisante, est aussi une matière très convenable. Le four a trois foyers F et trois orifices de déchargement Z. Dans ces derniers, sont encastrées des boîtes en fonte avec clapets de fermeture.

T*h* est la porte de l'un des foyers, R la grille, *w* une caisse en fonte remplie d'eau, afin de refroidir la grille par dessous ; *s, s* sont des regards permettant d'observer la marche du four ; ils servent aussi pour l'introduction de ringards, afin de faire tomber les morceaux de chaux qui restent accrochés dans la cuve du four.

Fréquemment, on construit aussi ces fours avec quatre foyers et quatre orifices de déchargement, mais la forme reste la même dans son ensemble. On donne aux fours des dimensions très différentes. Leur hauteur varie entre 6 et 15 m., mesurés du pont de chauffe au gueulard. Le diamètre s'élève intérieurement, à la hauteur du pont de chauffe, à 3-8 m., à l'extrémité supérieure à 1,5-2,5 m. La conduite du travail avec un four à longue flamme est très simple : à certains intervalles, on y déverse par le gueulard des pierres calcaires, pendant que par les orifices de déchargement on retire la chaux cuite. Les foyers doivent être maintenus constamment en bonne marche. Le meilleur chauffage est le chauffage au coke. Comme on le voit, le fonctionnement d'un pareil four repose sur le principe connu du contre-courant. Pendant que les gaz des foyers montent dans le four, ils sont rencontrés par la pierre calcaire qui se meut de haut en bas. Dans une certaine zone du four, dont la hauteur varie suivant la grandeur du four et sa disposition générale, la pierre est chauffée jusqu'au rouge blanc et amenée ainsi au degré de cuisson convenable. Les gaz chauds se dégageant de cette zone chauffent au rouge les pierres qui la recouvrent immédiatement, celles qui viennent ensuite absorbent la chaleur encore retenue par les gaz, jusqu'à ce que ces derniers

Digitized by Google

plus ou moins refroidis s'échappent finalement à la partie supérieure du four. Moins sont chauds les gaz sortant du four, mieux la chaleur a été utilisée. Le degré de l'utilisation dépend notamment de la hauteur du four. Car plus est grande l'épaisseur de la couche de calcaire que les gaz doivent traverser, plus ils cèdent de chaleur. On devrait donc, d'après cela, construire de pareils fours avec une hauteur aussi grande que possible. Ce principe est généralement exact, mais pour la pratique il ne peut être admis qu'avec une certaine restriction ; une haute couche de calcaire peut, en effet, facilement produire une obstruction et par suite rendre difficile le passage des gaz à travers les pierres. On ne construit donc que rarement de pareils fours à cuve avec plus de 15 m. de hauteur, et 12 m. constituent généralement la hauteur maxima.

On a dit précédemment que le chargement, qui comprend, indépendamment de l'addition de pierres calcaires nouvelles, l'extraction de la chaux cuite, a lieu à certains intervalles. La durée de ces derniers est variable, et elle oscille, suivant la grandeur des fours, entre 3 et 6 heures. Il résulte de là que la marche d'un pareil four n'est pas absolument continue. Si elle l'était réellement, il faudrait continuellement retirer de la chaux et ajouter de nouveau calcaire. Théoriquement, cela est indubitablement exact ; on doit considérer que dans la pierre calcaire on a une matière un peu difficile à traiter. En comparaison avec les anciens fours à marche intermittente mentionnés précédemment, l'expression de « four à marche continue » est dans tous les cas tout à fait convenable pour ces fours à cuve. Avec de pareils fours on obtient en effet un travail très uniforme. La chaleur est très bien utilisée, de sorte qu'en moyenne les gaz se dégagent avec une température ne dépassant pas 100-150°. Leur teneur en acide carbonique se maintient le plus souvent à 28-30 p. 100 ; après le chargement, elle monte cependant durant un court espace de temps à 35 p. 100 environ et descend à 25 p. 100 tout au plus. Je n'ai ici en vue que des fours bien construits, pouvant fournir au moins 8000 à 10000 kg. de chaux cuite par 24 heures. Avec de pareils fours, il est convenable de faire un chargement

Digitized by Google

toutes les trois ou quatre heures. D'après les renseignements que j'ai pu recueillir, on a employé dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque des fours de cette sorte avec des rendements en chaux allant jusqu'à 15000 kg. par 24 heures.

Comme on l'a déjà dit, on se sert comme combustible pour ces fours à cuve presqu'exclusivement de coke. Avec la houille, on ne peut pas, ou seulement avec beaucoup de difficulté, produire une chaleur aussi uniforme que celle qui est nécessaire pour un bon travail. La consommation de coke par 100 kg. de chaux cuite est de 25 à 35 kg., suivant la grandeur et la construction du four. Elle est par conséquent beaucoup moindre qu'avec les anciens fours à marche intermittente, pour lesquels il faut compter 40 à 60 kg. de charbon ou de coke par 100 kg. de chaux (voy. p. 22).

Les fours à cuve ont aussi sur les anciens fours l'avantage de fournir de plus grands rendements. Par suite de la marche continue, la capacité du four est beaucoup mieux utilisée. Tandis qu'avec les anciens fours à travail intermittent on ne peut compter en 24 heures que sur une production moyenne d'environ 100 kg. de chaux cuite par mètre cube de capacité, la même capacité fournit, avec le four à cuve continu, 300 à 400 kg. de chaux. En admettant que l'on ait un bon calcaire, ces chiffres n'ont qu'une valeur relative.

Les fours à cuve avec chauffage ordinaire ont cependant un grand défaut : la majeure partie de la chaleur contenue dans la chaux extraite est perdue, parce que la chaux cuite tombe des orifices de déchargement à l'état presque rouge-blanc. On a bien essayé de récupérer la chaleur de la chaux extraite des fours en utilisant celle-ci pour réchauffer l'air de combustion, mais on n'a obtenu que de mauvais résultats, parce que le réchauffage de l'air n'est possible qu'indirectement. La quantité de chaleur qui se trouve dans la chaux retirée des fours est assez considérable. Si l'on considère que la chaux cuite sort du four avec une température moyenne de 900° et se refroidit ensuite à 50°, jusqu'au moment où elle est employée, il se perd ainsi par 100 kg. de chaux :

Digitized by Google

$$850 \times 100 \times 0{,}236^{1} = 20160 \text{ calories} = 4 \text{ kg. environ de coke.}$$

Cet inconvénient peut être en partie évité par l'emploi du chauffage au demi-gaz ou mieux au gaz de gazogènes. Dans ce mode de chauffage, le combustible est brûlé avec une quantité d'air insuffisante, il se forme par suite surtout de l'oxyde de carbone. L'air nécessaire pour la combustion de ce gaz, l'air dit secondaire, est introduit dans le four par des ouvertures particulières de telle façon qu'il doive passer à travers la chaux cuite incandescente. Il refroidit la chaux en se réchauffant lui-même. Cet air secondaire rencontre alors dans l'intérieur du four les gaz venant du foyer et alors a lieu la combustion complète de ces derniers.

Fours à cuve avec chauffage au gaz de gazogènes. — La figure 5 est la représentation schématique d'un four à cuve

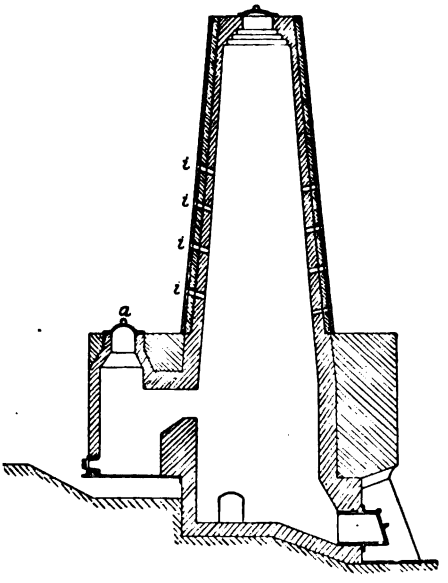


Fig. 5. — Four à cuve avec chauffage au gaz de gazogènes.

[1] Chaleur spécifique de la chaux.

Digitized by Google

avec chauffage au gaz de gazogènes ; la différence entre ces fours et la construction ordinaire ne se trouve que dans le foyer. Le combustible est introduit par l'orifice *a*, l'air secondaire arrive par des ouvertures ménagées dans la fermeture des orifices de déchargement et dont on peut régler la grandeur au moyen de registres. *i*, *i* sont des regards servant à l'usage indiqué précédemment (p. 25). Il est évident que ce système peut être établi sous des formes extrêmement variées, dans la description desquelles le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas d'entrer, et c'est pour cela que nous renvoyons aux traités spéciaux [1].

II. — Four à cuve à courte flamme

Le caractère principal de ces fours consiste en ce que le combustible brûle entre les pierres, des foyers particuliers font défaut.

La disposition de ces fours est extrêmement simple comme le montre la figure 6. Celle-ci représente la forme des fours à cuve à courte flamme qu'on désigne ordinairement sous le nom de *fours à cuve belges*. Cette forme, autant que je sache, a été introduite par SOLVAY dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque et elle y est très employée [2].

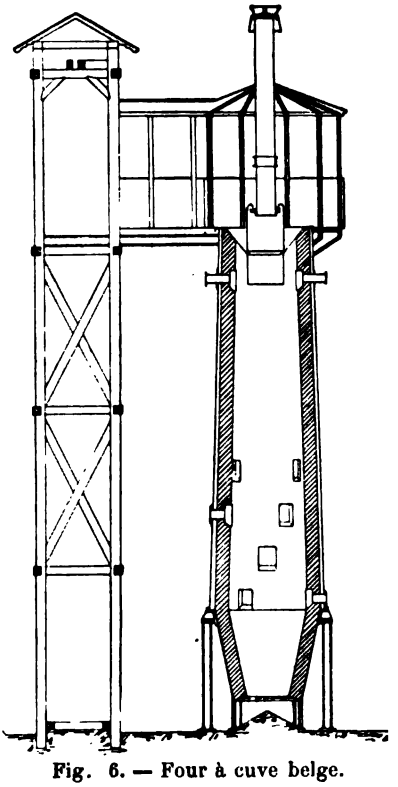


Fig. 6. — Four à cuve belge.

Dans la figure 7 sont repré-

[1] SCHMATOLLA, *Die Brennöfen*, Hanovre, 1903.

[2] Ainsi que dans l'industrie du sucre de betteraves.

Digitized by Google

sentés deux fours reliés entre eux, l'un en élévation, l'autre en coupe verticale.

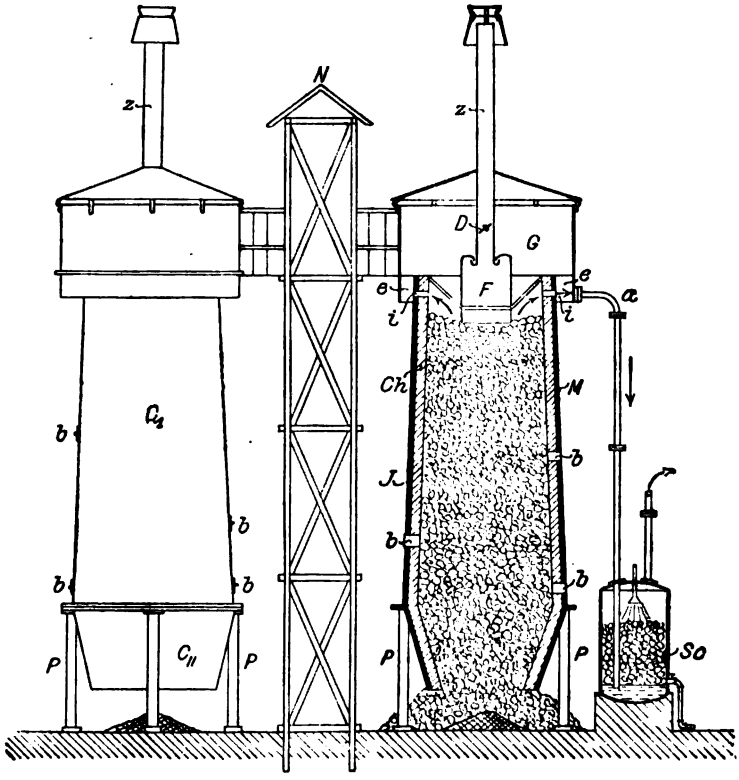


Fig. 7. — Fours à cuve à courte flamme accouplés.

Comme on le voit, on ne peut guère imaginer une forme plus simple pour un four à chaux. L'intérieur du four consiste en une cuve, qui se rétrécit en haut et en bas. Le tout n'est à proprement parler qu'une enveloppe en fer doux, muraillée intérieurement, formée de deux cônes C_1 et C_2 et suspendue sur les colonnes P, P... Comme dans le four représenté par les figures 1 à 4, le muraillement est formé par deux couches de briques réfractaires C*h*, la couche intérieure étant construite avec les meilleures briques et l'extérieure avec des briques de moindre qualité ; ces couches sont épaisses de 250 à 300 mm. environ,

Digitized by Google

et la couche isolante J d'environ 100 mm. L'épaisseur de l'enveloppe en fer doux M doit ici naturellement être beaucoup plus grande que dans le four représenté par les figures 1 à 4, parce que l'enveloppe a à supporter le poids du four tout entier.

Les pierres calcaires et le coke sont jetés en G ; la chaux cuite est retirée de la manière la plus simple à la partie inférieure. F est un dispositif pour effectuer le chargement, de façon qu'il ne puisse pénétrer à l'intérieur du four qu'aussi peu d'air que possible. Dans la cheminée Z, se trouve une soupape, au moyen de laquelle le tirage peut être réglé ; *e* est un espace clos entourant la partie supérieure du four et dans lequel débouchent 6 à 8 ouvertures *i*, *i*, mettant *e* en communication avec l'intérieur du four. Par ces ouvertures, les gaz se dégageant du four à chaux se rassemblent dans l'espace *e* et sont aspirés par la conduite tubulaire *a*. S*c* est un scrubber ou laveur, comme celui qui est représenté par la figure 13 (p. 52) sur une plus grande échelle; *b*, *b* sont des regards. N est un monte-charge, qui sert en même temps pour plusieurs fours.

Pour la cuisson de la chaux dans des fours à cuve à courte flamme, on ne peut employer que du coke. La houille subirait plus ou moins (suivant l'espèce du four) la distillation sèche. Les produits volatils de cette distillation se dégageraient non brûlés, ce qui entraînerait de grandes pertes de chaleur. En outre, les conduites, les soupapes et la pompe à air seraient salies par des dépôts goudronneux.

Le coke employé doit être en petits morceaux. Le coke de gaz est tout à fait convenable pour brûler dans des fours à cuve à courte flamme ; on peut aussi généralement se le procurer à meilleur marché que le coke métallurgique.

On peut opérer la cuisson en mélangeant complètement le coke avec les pierres ; mais cela ne se fait qu'avec des fours de petites dimensions. Il vaut mieux charger alternativement les pierres et le coke, en employant, pour 10 à 12 parties de pierres calcaires, une partie de coke. On déverse dans le four, par exemple, pour sept paniers de pierres calcaires, soit environ 1500 kg., un panier de coke, soit environ 120 kg. Les quantités relatives

Digitized by Google

varient avec la construction du four, la qualité des matériaux et la manière dont l'opération est conduite.

Four à étages de Dietzsch. — Le four à étages de Dietzsch doit aussi être mis au nombre des fours sans foyers. Il est très recommandé pour la cuisson de la chaux avec obtention simultané de gaz d'une haute teneur en acide carbonique. La figure 8 représente un four double de Dietzsch. La chambre A sert pour le réchauffage de la pierre calcaire au moyen du gaz montant de C, où a lieu la cuisson. Le combustible est chargé par F ; en D la chaux cuite est refroidie par l'air de combustion y arrivant, en même temps que ce dernier se réchauffe au contact de la chaux. L'extraction de la chaux reposant sur les grilles H, a lieu par des portes particulières, qui ne sont pas figurées dans le dessin.

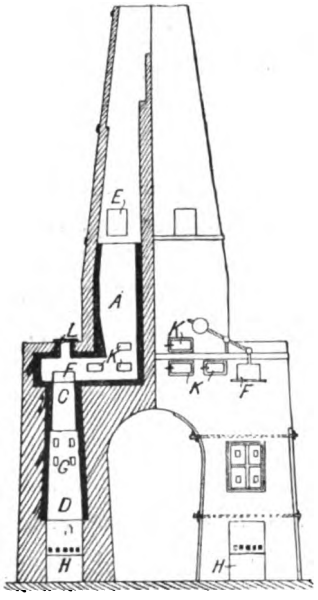


Fig. 8. — Fours à étages de Dietzsch.

Comme on le voit, le principe du four à étages de Dietzsch est le même que celui du four belge à courte flamme. Le combustible est brûlé entre les pierres, et la chaleur de la chaux incandescente est utilisée pour le réchauffage de l'air de combustion.

Le four à étages a sur le four à cuve belge un avantage. Comme le combustible n'est ajouté que dans le point où a lieu la combustion, on peut aussi employer de la houille et on n'est pas forcé d'avoir recours au coke. Il ne peut pas, comme il est facile de le comprendre, se produire une distillation sèche de la houille. L'énergie calorifique dans celle-ci est presque partout moins chère que dans le coke.

Mais d'un autre côté, le four de Dietzsch est plus coûteux dans son installation que le four à cuve belge et son service est beau-

Digitized by Google

coup plus compliqué. Le four de Dietzsch exige plus de main-d'œuvre que les fours à cuve simples. L'avantage de pouvoir employer un combustible moins cher est ainsi largement compensé. Schmatolla [1] dit que les ouvriers qui sont chargés d'introduire et de distribuer le combustible par les portes de travail F ont beaucoup à souffrir de la chaleur. C'est à cause de cela que, suivant Schmatolla, H. Schmidt a fait subir à ces fours une modification, qui permet, pendant le travail, de diriger les gaz chauds dans la cheminée.

Les fours à étages de Dietzsch (fours doubles fournissant 15 à 20 tonnes environ de chaux cuite en 24 heures) ne consommeraient que 15 kg. de charbon menu ou de coke par 100 kg. de chaux cuite. Les gaz contiendraient 30 à 37 p. 100 d'anhydride carbonique.

Four de Solvay. — A la catégorie des fours à courte flamme appartient aussi un four construit par Solvay [2]. Cette construction, qui ne convient que pour une très grande fabrication, est dans tous les cas intéressante, parce qu'ici l'emploi de la force mécanique est poussé aussi loin que possible ; l'extraction de la chaux cuite est aussi effectuée mécaniquement. Ce four est représenté par les figures 9 à 12. Un cône M faisant saillie à l'intérieur de la cuve (fig. 9 et 10) force la chaux descendant sans interruption à se diriger latéralement, où elle est poussée, par les liteaux N du disque D reposant sur les galets G, sur un disque extérieur P, tournant en même temps que D, et de ce dernier disque P une râcle L fait tomber la chaux en V ou dans un wagonnet W. Au lieu du cône M et du disque rotatif D, on peut aussi employer un dispositif héliçoïdal S (fig. 11 et 12). Les dispositifs servant à l'extraction mécanique de la chaux cuite sont établis au-dessous de la cuve dans un espace fermé de tous côtés. L'air nécessaire pour la combustion est soufflé sous pression par le tuyau T.

On peut se demander si dans le cours du travail il ne doit pas

[1] Schmatolla, *Die Brennöfen*, p. 53.
[2] Brevet allemand n° 43901 et brevet anglais n° 133222, 1887.

Digitized by Google

se produire parfois quelques perturbations. On serait tenté de croire que la mobilité du disque D doit facilement être interrom-

Fig. 9. Fig. 11.

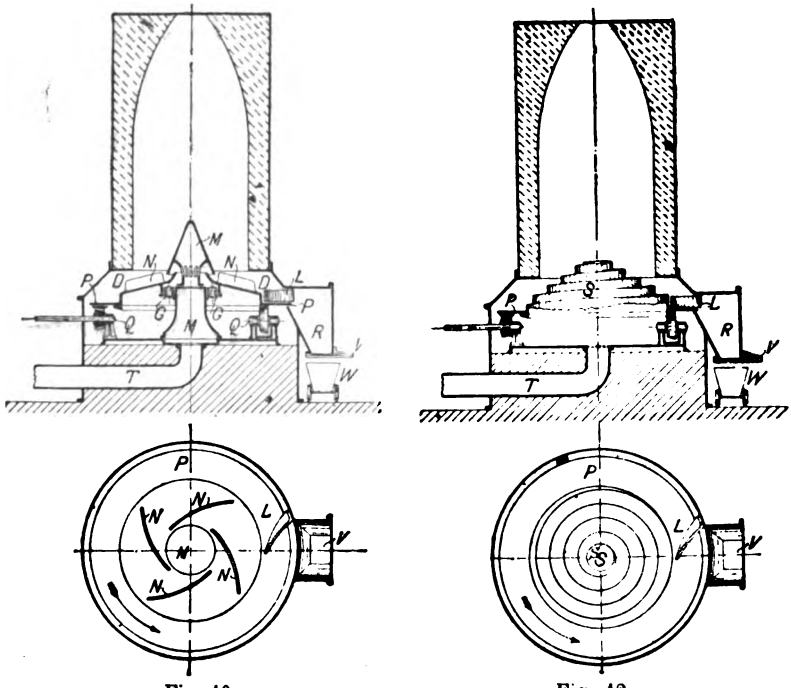


Fig. 10. Fig. 12.

Fig. 9-12. — Fours de Solvay.

pue ; un très grand poids pèse sur ce disque, et en outre un arrêt, un accrochage de la chaux est à craindre. Il est très possible que la force mécanique nécessaire pour produire le mouvement des différentes pièces et pour le soufflage de l'air comprimé soit équivalente à l'économie de main-d'œuvre.

III. — Fours annulaires

Les fours annulaires sont fréquemment employés pour la cuisson de la chaux et ils donnent même de très bons résultats relativement à la consommation de combustible. Mais leur installa-

Digitized by Google

tion est plus compliquée et plus coûteuse que celle des fours à cuve belges : en outre, ils exigent plus de travail. Pour ces raisons, nous ne parlerons pas plus longuement des fours annulaires.

Conduite des fours à cuve

Les fours à courte flamme, désignation sous laquelle on doit comprendre ici les fours à cuve belges, ne consomment en général par 100 kg. de chaux que 16 à 25 kg. de coke. La consommation varie suivant la grandeur du four et la qualité de la pierre calcaire ; sur ce point, nous donnons plus loin toutes les indications nécessaires. Les fours à courte flamme consomment donc par 100 kg. de pierre calcaire 10 kg. de moins que les fours avec foyers à grille plane ordinaire ; cela seul procure déjà une importante économie de combustible, à laquelle s'ajoute encore une économie de travail, parce qu'il n'y a pas de foyers à servir.

Mais ce n'est pas seulement la moindre consommation de combustible et de main-d'œuvre qui fait que les fours à courte flamme semblent si convenables pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque ; il y a encore cette circonstance que les gaz d'un pareil four sont en moyenne plus riches en acide carbonique. Moins on consomme de combustible pour la cuisson de la chaux, plus est grande la teneur centésimale des gaz. Relativement aux avantages qui en résultent, je renvois à ce qui est dit dans le Chapitre III.

Ces fours ont un petit inconvénient : la cendre du combustible se mêle avec la chaux, ce qui dans certains cas peut être nuisible, mais est tout à fait sans importance pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Les gros fragments de scories provenant du combustible, qui pourraient produire des obstructions dans les appareils et les conduites, restent lorsqu'après l'extinction de la chaux on décante le lait obtenu, et lorsque de fines particules sont entraînées dans les appareils distillatoires, cela n'a aucun inconvénient.

Digitized by Google

Les fours à cuve belges sont employés dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque avec de grandes dimensions ; on en construit, en effet, qui peuvent rendre jusqu'à 20000 kg. environ de chaux cuite par 24 heures. Mais on ne va pas au delà ; on préfère construire plusieurs fours. Ainsi, dans sa description d'une grande usine américaine, Bradburne[1] dit que dans cette usine il y a en activité 10 fours à cuve belges, traitant chacun 34 tonnes de calcaire en 24 heures.

La conduite d'un four à chaux pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque se distingue, comme on l'a déjà fait remarquer précédemment, de celle du four à chaux ordinaire en ce que, avec ce dernier, on laisse les gaz se dégager dans l'air, tandis qu'avec le premier on les aspire au moyen d'une pompe à air. Il est évident qu'il n'est pas possible de régler exactement le four à chaux et le rendement de la pompe à air de façon que celle-ci aspire exactement la quantité de gaz que fournit le four en marche tout à fait régulière. Si le four à chaux doit se trouver dans ces conditions, il faut qu'il n'y arrive ni plus ni moins d'air que la quantité nécessaire pour la combustion du coke. S'il y pénètre trop peu d'air, il se forme de l'oxyde de carbone ; par suite de cela, le combustible est incomplètement utilisé, et pour la même raison il se produit des quantités insuffisantes de l'acide carbonique nécessaire pour la fabrication. S'il entre trop d'air dans le four, on obtient un acide carbonique dilué, et il y a également des pertes de chaleur, et c'est alors l'air en excès qui en est la cause. Comme on ne peut pas se tenir dans le juste milieu, il vaut mieux ici éviter le premier défaut, c'est-à-dire le manque d'air. Dans le cas d'une combustion incomplète, par conséquent s'il se produit beaucoup d'oxyde de carbone, les pertes de chaleur sont bien plus grandes que lorsqu'un peu d'air en excès doit aussi être réchauffé.

Dans la généralité des cas, les fabriques de soude à l'ammoniaque cuisent une quantité de chaux plus grande que celle dont elles ont besoin pour la décomposition du sel ammoniac. On

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 58.

Digitized by Google

obtient dans ce cas aussi plus de gaz de four à chaux qu'il n'en faut pour la carbonatation (voy. Chapitre III). De là se déduit naturellement la façon dont on doit régler la marche du four à chaux et de la pompe à air aspirant les gaz de ce dernier. On règle la pompe de manière qu'elle aspire la quantité de gaz qui est nécessaire pour la carbonatation. On laisse se dégager l'excès des gaz dans l'atmosphère par une cheminée établie sur le four. On règle le tirage de cette cheminée au moyen d'une soupape.

La conduite du four à chaux, en tant qu'il s'agit d'obtenir des gaz avec une teneur uniforme et aussi élevée que possible, est avec de grands fours, c'est-à-dire des fours d'un rendement journalier de 10000 kg. environ, plus facile qu'avec des fours de petites dimensions. Si les hommes servant le four sont seulement au courant de ce travail, rien n'est plus facile que de maintenir les gaz avec une teneur moyenne de 32 p. 100 en anhydride carbonique. Il peut toutefois se produire, suivant les circonstances, des différences allant jusqu'à 10 p. 100, c'est-à-dire que la teneur descend jusqu'à 25 p. 100 lors du chargement et remonte ensuite jusqu'à 35 p. 100. Mais, le four étant bien conduit, ces oscillations ne se manifestent que pendant un temps court, après chaque tirage de chaux et chaque addition de pierre calcaire.

Importance de la qualité du calcaire. — La qualité du calcaire joue, on le comprend, un grand rôle dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. La composition chimique n'est pas ici seule à considérer, il faut aussi tenir compte de l'état physique des pierres. Tandis que le premier point est surtout important pour l'emploi de la chaux destinée à la décomposition du chlorure d'ammonium, le second offre une grande importance pour l'opération de la cuisson elle-même. Si la pierre calcaire est lamelleuse et en petits morceaux, ces derniers s'appliquent les uns contre les autres, en ne laissant entre eux que peu d'intervalle, et le tirage est rendu difficile. Les pierres à grain très fin cuisent mal : elles exigent plus de combustible que les pierres à

Digitized by Google

gros grain. Cela tient à ce que l'acide carbonique ne peut pas se dégager de ces pierres aussi facilement que des roches grossièrement cristallines. Quelques espèces de calcaires sont même dangereuses avec les fours à chaux à marche continue : la chaleur les fait éclater en innombrables petits fragments, de sorte que le tirage à l'intérieur du four est complètement arrêté. De pareilles pierres ne peuvent être cuites dans des fours continus que si elles ont été préalablement réchauffées très lentement. Mais cela complique beaucoup le travail. Toutefois, ce réchauffage se produira de lui-même dans les fours d'une grande hauteur. J'ai rencontré un pareil calcaire dans les couches à inocérames du calcaire du plœner de la forêt de Teutoburg. Cette sorte de pierre ne peut se cuire, sans qu'il en résulte des perturbations, que dans les anciens fours à marche intermittente, dans lesquels il se produit un réchauffage lent. Se cuisent très bien, par exemple, les calcaires de la formation du muschelkalk, provenant de la zone qui est désignée géologiquement sous le nom de chaux de Friedrichshall ; les calcaires coralliens du Jura constituent aussi une bonne matière.

Relativement à la composition chimique, l'idéal est un calcaire tout à fait pur, par conséquent, le marbre, par exemple. On n'aura cependant que très rarement à sa disposition une pierre à chaux contenant plus de 98 p. 100 de carbonate de calcium. Le plus souvent on a affaire à des pierres qui renferment 90 à 96 p. 100 de carbonate. Il est peu agréable d'être obligé de traiter des calcaires de faible teneur centésimale. D'abord, les frais de cuisson s'accroissent, et ensuite, naturellement, on retrouve dans les vases distillatoires, sous forme de dépôts gênants, les matières altérant la pureté du calcaire, qui généralement sont de nature argileuse. Lorsque la différence de prix entre deux sortes de calcaire n'est pas très grande, on doit toujours prendre celui qui offre la teneur centésimale la plus élevée.

Comme on l'a déjà dit précédemment, les fours à cuve à courte flamme consomment 16 à 25 kg. de coke par 100 kg. de chaux. La consommation est influencée par la grandeur et la construction du four, par la qualité du coke et de la pierre calcaire et par

Digitized by Google

la surveillance plus ou moins attentive. Le nombre de 16 kg. est très bas. Moi-même je n'ai jamais vu dans la pratique une consommation aussi faible ; des personnes dignes de confiance m'ont cependant assuré l'avoir constatée.

Consommation de combustible pour la cuisson de la chaux

Il est intéressant de faire ici le calcul de la quantité de chaleur qui est théoriquement nécessaire pour la cuisson de la chaux. La décomposition qui se produit lors de la cuisson de la chaux est exprimée par la formule :

$$\underbrace{CaCO^3}_{\text{Calcaire}} = \underbrace{CaO}_{\text{Chaux}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique}}$$

Cette décomposition exige pour 100 kg. $CaCO^3$ = 42490 calories [1], et il se forme 44 kg. CO^2 et 56 kg. CaO. Pour obtenir 100 kg. de chaux, il faut, par conséquent, 178,57 ou en nombre rond 178 kg. $CaCO^3$, et il se dégage, en nombre rond, 78 kg. CO^2. Le poids spécifique de l'acide carbonique à 0° et 760 mm. de pression = 1,9772 ; ces 78 kg. CO^2 correspondent, par conséquent à 39,45, en nombre rond à 40 m³. Le gaz se dégage avec une température approximative de 150°. La chaleur spécifique de l'anhydride carbonique peut aux températures usitées dans la pratique [2] être admise égale à 0,217 pour 1 kg. et à 0,427 pour 1 m³. De ces données, on déduit la perte de chaleur :

$$78 \times 0{,}217 \times 150 = 2538 \text{ cal.}$$

ou :

$$40 \times 0{,}427 \times 150 = 2562 \text{ cal.}$$

ou en nombre rond :

2550 cal.

[1] NAUMANN, *Thermochemie*, Brunswick, 1882, p. 484. D'après THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig, 1883, t. III, p. 444), le nombre des calories égale 42500, et, d'après le *Chem. Kalender, Beilage*, Berlin, 1904, p. 197, il est égal à 44700.

[2] NAUMANN, *Thermochemie*, p. 80.

Digitized by Google

On peut en outre compter que pratiquement à 100 kg. de chaux correspondent 14 m² de surface de four, par lesquelles on peut admettre qu'il se perd, par refroidissement et rayonnement, 300 calories en nombre rond par m², soit en tout 4200 calories.

Il se perd également de la chaleur avec la chaux retirée du four, puisqu'on laisse celle-ci se refroidir jusqu'au moment de s'en servir. Si l'on évalue la différence à 40°, il en résulte une perte de :

$$100 \times 0{,}236 \times 40 = 944 \text{ cal.}$$

soit en nombre rond :

1000 cal.

La fabrication de 100 kg. de chaux exige donc en totalité :

Décomposition de 178 kg. de $CaCO^3$ $= 1{,}78 \times 42490$	75632 cal.
Perte par la chaleur de CO^2 dégagé. .	2550 »
Perte par refroidissement du four . .	4200 »
Chaleur perdue dans la chaux extraite du four	1000 »
Total.	83382 cal.

Si l'on admet que le coke employé pour la cuisson a une puissance calorifique de 7200 calories et que, par combustion incomplète et avec la chaleur des gaz de combustion, il se perd 10 p. 100 de ces calories, 6500 calories en nombre rond restent utilisables par kilogramme de coke. Pour produire les 83382 calories précédentes, il faut par conséquent en nombre rond 12,8 kg. [1] de coke.

Dans ce calcul, on admet que la matière première soumise à la cuisson est du carbonate de chaux pur ($CaCO^3$). La pierre calcaire employée dans la pratique ne représente jamais naturellement une pareille matière ; le nombre précédent doit donc, pour

[1] Si pour le calcul précédent on emploie le nombre de 44700 calories, donné par le *Chemiker Kalender* (voy. la note 1 de la page 39) pour la chaleur de décomposition du calcaire, on obtient 87316 calories, pour lesquelles il faut 13,4 kg. de coke.

Digitized by Google

les conditions de la pratique, être corrigé d'après la composition chimique de la pierre.

Plus est faible la teneur d'une pierre en carbonate de calcium, moins il faut de chaleur pour la cuisson de 100 kg. de ce calcaire, mais aussi plus est petite la quantité de chaux produite, et moins on obtient d'acide carbonique. L'oxyde de calcium, le seul élément actif pour l'objet qui nous occupe, peut donc si l'on traite une pierre de peu de valeur revenir à un prix plus élevé qu'avec un calcaire pur, bien que pour 100 kg. de chaux cuite on consomme moins de combustible.

Influence des éléments étrangers contenus dans le calcaire. — Les éléments étrangers du calcaire [1] n'exercent généralement aucune influence, lors de la cuisson de ce dernier dans des fours à courte flamme, relativement à la consommation d'un excès de combustible. Ils sont chauffés au rouge blanc en même temps que le calcaire, mais ils cèdent presque entièrement la chaleur qu'ils ont absorbée à l'air de combustion pénétrant dans les fours par leur partie inférieure. Cela s'applique notamment aux silicates. Ce n'est qu'en présence de grandes quantités qu'il pourrait se produire une perte de chaleur tant soit peu grande.

Mais les silicates agissent d'une façon nuisible à un autre point de vue ; dans certaines circonstances, ils s'opposent à la cuisson du calcaire. Si la teneur centésimale en silicates est grande, il se produit facilement des concrétions à la surface des pierres, ce que l'on ne peut pas empêcher, même en prenant les plus grandes précautions. Ce phénomène est désigné sous le nom de *cuisson à mort* de la chaux. La surface concrétionnée des pierres s'oppose au dégagement complet de l'acide carbonique de l'intérieur ; il reste des noyaux indécomposés dans les gros morceaux du calcaire. Une pareille chaux, dite *chaux morte*, s'éteint très difficilement et laisse beaucoup de *pierres*. Il faut donc éviter autant que possible d'employer un calcaire aussi impur pour la préparation de la chaux destinée à la fabrication de la soude à

[1] Le carbonate de magnésium a une action tout à fait analogue à celle du carbonate de calcium ; voyez plus loin.

Digitized by Google

l'ammoniaque et on ne devra s'en servir qu'en cas d'absolue nécessité.

Il n'est pas possible d'indiquer d'une façon précise la teneur-limite en acide silicique, à laquelle un calcaire ne peut plus être employé pour la préparation de la chaux. La quantité pour cent n'est pas seule à considérer, le mode de répartition des silicates dans la pierre joue également un certain rôle. Le mieux est de soumettre le calcaire à une cuisson d'épreuve.

La présence de carbonate de magnésium dans le calcaire n'est pas nuisible, parce que cette combinaison, lors de la cuisson, se transforme en oxyde de magnésium, qui dans la distillation décompose tout aussi bien que la chaux le chlorure d'ammonium. Le carbonate de magnésium a même l'avantage de consommer relativement moins de chaleur pour sa décomposition que le carbonate de calcium.

La décomposition $MgCO^3 = MgO + CO^2$ consomme $+ 28,9$ calories [1]. Il faut donc pour 100 kg. 34400 calories. 84 kg. de carbonate de magnésium, qui sont équivalents à 100 kg. de carbonate de calcium ne consommant, d'après cela, pour leur décomposition que 28900 calories, tandis que le calcaire exige, pour sa transformation en $CaO + CO^2$, 42490 calories.

Les calcaires dolomitiques ou les dolomies pures seraient très convenables pour les fours à chaux des fabriques de soude à l'ammoniaque, parce qu'ils exigent moins de combustible. Mais je n'ai pu effectuer dans la pratique des expériences à ce sujet.

La présence de matières organiques dans le calcaire n'a pas d'action nuisible, ces matières ont même quelque utilité par la chaleur qu'elles dégagent en brûlant. Cependant leur quantité est généralement si faible qu'elles n'offrent qu'une minime importance et nous n'en dirons rien de plus.

L'eau contenue dans les pierres est plus ou moins nuisible. Elle les fait éclater facilement. Mais bien que cela n'ait pas toujours lieu, l'eau en se vaporisant entraîne cependant toujours de la chaleur. On doit donc toujours faire en sorte d'employer des pierres sèches.

[1] *Chemiker Kalender*, 1904, p. 197.

Digitized by Google

Nous pouvons donc maintenant calculer la consommation de chaleur pour un calcaire tel qu'il se rencontre dans la pratique, offrant, par exemple, la composition suivante :

Carbonate de calcium	95 p. 100
Silicates, fer, alumine, etc . .	4 »
Eau	1 »

Une pareille pierre donne une chaux qui se compose en nombres ronds de :

CaO.	91 p. 100
$CaCO^3$	2 »
Silicates, etc . . .	7 »

Pour obtenir 100 kg. de chaux brute, il faut de ce calcaire 176 kg., dans lesquels il y a 167 kg. $CaCO^3$. Nous trouvons alors que :

167 kg. $CaCO^3$ exigent	70958 cal.
1,7 kg. H^2O exige.	1100 »
Chaleur perdue, comme plus haut. .	7750 »
Total	79808 cal.

Il faut pour obtenir cette quantité de chaleur 12,3 kg. de coke, si ce dernier est compté comme précédemment avec 6500 calories utilisables. C'est moins que ce qui a été calculé plus haut, et cependant le premier calcul s'appliquait à 100 kg. de chaux pure, tandis que, lors du second, il ne fut obtenu que 91 kg. d'oxyde de calcium pur.

Dans la pratique, on n'arrive pas à consommer aussi peu de coke, ce qui tient à différentes circonstances. D'abord, on doit considérer que le coke employé n'est que rarement de bonne qualité, que rarement 1 kg. cède 6500 calories. On ne devrait compter ordinairement en nombre rond que 5500 calories pour 1 kg. de coke. Si on introduit ce nombre dans les calculs mentionnés plus haut, on arrive pour la cuisson du calcaire dans le deuxième exemple à une consommation en nombre rond de 14,5 kg. de coke.

En outre, il faut songer que les pertes par refroidissement et

Digitized by Google

rayonnement du four sont fréquemment bien plus grandes que celles qui ont été admises précédemment, d'où un surcroît de consommation de combustible. L'importance de ces pertes varie suivant que les fours sont entièrement ou partiellement libres ou qu'ils sont entourés complètement par une construction. Enfin, les pertes varient aussi naturellement beaucoup avec les saisons.

Les deux raisons qui précèdent suffisent à elles seules pour expliquer pourquoi la consommation minima en combustible est plus grande dans la pratique que celle qui résulte du calcul théorique. On devra donc considérer une consommation de 16 kg. de coke par 100 kg. de chaux cuite comme très faible. Lorsque dans la pratique il en est réellement consommé moins, cela doit tenir à des raisons toutes particulières : l'emploi d'un très bon combustible et d'excellents fours, une très grande fabrication, un contrôle très rigoureux et l'usage de calcaire dolomitique ou à faible teneur, par exemple, peuvent conduire à un pareil résultat (voy. p. 42). Dans la pratique le chiffre de 16 kg. de coke est le plus souvent dépassé. Avec de bons fours, cela devrait être dû principalement à ce qu'on a travaillé avec un trop grand excès d'air de combustion.

Avec la consommation de coke et la teneur du calcaire en carbonate, on peut calculer approximativement la quantité des gaz que devra produire la cuisson de la chaux et la teneur de ces gaz en anhydride carbonique, si seulement on connaît le volume d'air consommé.

Calculs relatifs à la teneur des gaz des fours à chaux en acide carbonique

Dans ce qui suit, nous donnons quelques exemples, dans lesquels les quantités du coke consommé et de l'air de combustion, sont prises différemment grandes, afin de montrer l'influence que des quantités variables de ces substances exercent sur la composition des gaz du four à chaux.

Nous admettrons que l'on a un calcaire qui contient 98 p. 100 de $CaCO^3$ et que 96,5 p. 100 de $CaCO^3$ sont décomposés. En

Digitized by Google

outre, la pierre renferme 1,5 p. 100 de silicates, de fer, etc., et 0,5 p. 100 d'humidité. 10000 kg. de ce calcaire fournissent par conséquent en nombre rond 5700 kg. de chaux brute, 4250 kg. d'anhydride carbonique et 50 kg. d'eau. Pour la préparation de 10000 kg. de chaux brute, 17540 kg. de calcaire sont nécessaires, la chaux brute a la composition suivante:

CaO	94,8 p. 100
$CaCO^3$	2,6 »
Fer, silicates, etc. .	2,6 »

Les 17540 kg. précédents de calcaire fournissent, indépendamment des 10000 kg. de chaux brute, en nombre rond, 7450 kg. de CO^2 et 90 kg. de vapeur d'eau ; nous ne nous occuperons plus de cette dernière. 1 m^3 de CO^2 pèse, à 15° et 760 mm. de pression barométrique, 1,833 kg., les 7450 kg. calculés correspondent par conséquent en nombre rond à 4060 m^3 de CO^2.

Nous admettrons que le coke employé pour la cuisson contient 80 p. 100[1] de carbone (C), qui est transformé en CO^2. 1 kg. de coke fournit alors 2933 gr. CO^2, correspondant à 1,6 m^3 CO^2.

1 kg. de coke avec 80 p. 100 de carbone utilisable exige pour sa combustion, théoriquement, en nombre rond 7,4 m^3 d'air à 15° et à 760 mm. de pression. Dans la pratique, on ne se contente jamais, on le comprend, de cette quantité, il faudrait compter au minimum 9 m^3 d'air pour 1 kg. de coke.

Premier exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux cuite (chaux brute) :

17540 kg. de calcaire,
6000 kg. de coke,
9 m^3 d'air de combustion par kg. de coke.

[1] Le coke peut être compté avec une teneur totale de 85 p. 100 en carbone. Si 80 p. 100 C se transforment en CO^2, il se perd donc 5 p. 100 environ du carbone total, partie sous forme de carbone non brûlé, partie sous forme d'oxyde de carbone.

Digitized by Google

17540 kg. de calcaire fournissent, calculés comme précédemment :

	7450 kg.	=	4060 m³ CO^2

1600 kg. de coke, fournissent, calculés comme précédemment :

	4693 kg.	=	2560 » »
	Total . . .		6620 m³ CO^2

Pour 1600 kg. de coke, il a été consommé 9 × 1600 = 14400 m³ d'air de combustion. Lorsque cet air se dégage du four, la majeure partie de son oxygène est remplacée par de l'anhydride carbonique produit aux dépens du coke, ce qui toutefois ne modifie pas le volume de l'air. Mais l'anhydride carbonique dégagé du calcaire est venu s'ajouter aux gaz de combustion en en augmentant le volume.

Il y a donc comme gaz en tout :

	14400 m³ de gaz de combustion, dans lequel il y a, provenant du coke	2560 m³ CO^2
	4060 m³ CO^2 provenant du calcaire .	4060 » »
Total.	18460 m³ de gaz de four à chaux, contenant	6620 m³ CO^2

La teneur des gaz du four à chaux en acide carbonique, calculée avec ces données, est donc égale en moyenne à 35,86 p. 100 en volume CO^2.

C'est un nombre moyen, qui jusqu'à présent n'aurait guère été obtenu dans la pratique, si même on peut considérer comme possible un pareil résultat. Dans la pratique, il est extrêmement difficile de se contenter continuellement de 16 p. 100 de coke (rapporté à la chaux cuite) et de 9 m³ d'air par kg. de coke.

Deuxième exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux cuite :

Digitized by Google

17540 kg. de calcaire,
1800 kg. de coke,
9 m³ d'air par kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
1800 kg. de coke, = 5280 kg.	=	2880 » »
Total		6940 m³ CO^2

$9 \times 1800 =$ 16200 m³ de gaz de combustion
$+$ 4060 m³ CO^2 du calcaire
Total. . . 20260 m³ de gaz de four à chaux.

En calculant la teneur en acide carbonique des gaz du four à chaux avec ces données, on trouve en moyenne 34,25 p. 100 CO^2.

C'est aussi un résultat que l'on ne devrait obtenir que rarement. Si même souvent on se contente du coke, on emploiera plus d'air de combustion.

Troisième exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux cuite :

17540 kg. de calcaire,
1800 kg. de coke,
10 m³ d'air par kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
1800 kg. de coke = 5280 kg.	=	2880 » »
Total		6940 m³ CO^2

$10 \times 1800 =$ 18000 m³ de gaz de combustion
$+$ 4060 m³ CO^2 du calcaire
Total . . . 22060 m³ de gaz de four à chaux.

En calculant la teneur des gaz du four à chaux d'après ces données, on la trouve égale en moyenne à 31,45 p. 100 CO^2.

Un pareil résultat est fréquemment obtenu dans la pratique, mais seulement avec des fours de grandes dimensions et une surveillance attentive. On emploie souvent plus de coke.

Digitized by Google

Quatrième exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux cuite :

17540 kg. de calcaire,
2000 kg. de coke,
10 m³ d'air par kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
2000 kg. de coke = 5866 kg.	=	3200 » »
Total		7260 m³ CO^2

10 × 2000 = 20000 m³ de gaz de combustion
+ 4060 m³ CO^2 du calcaire
Total. . . 24060 m³ de gaz de four à chaux.

En calculant la teneur des gaz du four à chaux d'après ces données, on la trouve égale en moyenne à 30,17 p. 100 CO^2.

Ce nombre correspond encore à une bonne marche normale. Avec des fours de petites dimensions que l'on change à de longs intervalles, un pareil rendement moyen en CO^2 doit être considéré comme très bon.

Cinquième exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux cuite :

17540 kg. de calcaire,
2500 kg. de coke,
10 m³ d'air par 10 kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
2500 kg. de coke = 7333 kg.	=	4000 » »
Total.		8060 m³ CO^2

10 × 2500 = 25000 m³ de gaz de combustion
+ 4060 m³ CO^2 du calcaire
Total. . . . 27060 m³ de gaz de fours à chaux.

La teneur des gaz du four à chaux, calculée d'après ces données, est égale en moyenne à 27,73 p. 100 CO^2.

Digitized by Google

Une pareille teneur moyenne pouvait autrefois avec des petits fours passer encore pour bonne. Dans tous les cas, autrefois les fours à longue flamme consommaient plus de coke.

Sixième exemple

Pour préparer 10000 kg. de chaux, il faut :

17540 kg. de calcaire,
3000 kg. de coke,
10 m³ d'air par kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
300 kg. de coke = 8799 kg.	=	4800 » »
Total. . .		8860 m³ CO^2

$10 \times 3000 = 30000$ m³ de gaz de combustion
$+ \ 4060$ m³ CO^2 du calcaire
Total. . . 34060 m³ de gaz de four à chaux.

La teneur des gaz du four à chaux, calculée d'après ces données, est égale en moyenne à 26,04 p. 100 CO^2.

Comme le montre l'exemple suivant, l'augmentation de volume de l'air de combustion agit beaucoup plus fortement qu'une plus grande consommation de coke sur la teneur des gaz du four à chaux en anhydride carbonique.

Septième exemple

Il faut pour la préparation de 10000 kg. de chaux :

17540 kg. de calcaire,
3000 kg. de coke,
12 m³ d'air par kg. de coke.

17540 kg. de calcaire, comme plus haut	=	4060 m³ CO^2
3000 kg. de coke	=	4800 » »
Total.		8860 m³ CO^2

Digitized by Google

$$12 \times 3000 = 36000 \text{ m}^3 \text{ de gaz de combustion}$$
$$+ \ 4060 \text{ m}^3 \ CO^2 \text{ du calcaire}$$
$$\text{Total} \ . \ . \ . \quad 40060 \text{ m}^3 \text{ de gaz de four à chaux.}$$

La teneur des gaz du four à chaux, calculée d'après ces données, est égale en moyenne à 22,11 p. 100 CO^2.

Ces exemples montrent combien est grande l'*influence du travail du four à chaux sur la marche de la fabrication de la soude à l'ammoniaque*. Si l'on admet que les gaz du four à chaux se dégagent des appareils à absorption avec une teneur de 5 p. 100 en acide carbonique, dans le septième exemple 6 m³ en nombre rond de ces gaz auraient été employés pour fournir la même quantité d'acide carbonique que 4 m³ dans le troisième exemple. Le compresseur du four à chaux devrait par conséquent dans le premier cas être moitié plus grand que dans le second. Les absorbeurs, les conduites, les appareils de lavage, etc. devraient eux-mêmes avoir des dimensions proportionnellement plus grandes. L'influence des gaz de teneur plus faible serait encore plus défavorable, s'ils sortaient des absorbeurs avec environ 8 à 10 p. 100 CO^2. Dans l'exemple que nous venons de choisir, le rapport s'établit alors comme 7 : 4.

L'amélioration du travail du four à chaux n'a pas peu contribué dans plusieurs fabriques à élever le rendement des appareils.

Les causes des résultats si différents des exemples précédents (qui, à l'exception des deux premiers, correspondent à des états existant réellement dans la pratique) se trouvent en partie dans la différence de construction des fours. Mais le mode de contrôle du travail exerce aussi une très grande influence. La pénétration d'air secondaire est ce qu'il y a de plus nuisible ; la consommation de chaleur est ainsi accrue et la teneur des gaz en anhydride carbonique est abaissée.

En outre, le rendement du four peut être influencé par la qualité des matériaux. Un calcaire de mauvaise qualité entraîne la consommation d'un excès de coke, même si le travail du four est conduit avec le plus grand soin et si sa construction est irrépro-

Digitized by Google

chable. Le mauvais coke consomme en général plus d'air de combustion que le bon.

Aspiration et lavage des gaz du four à chaux

La manière dont les gaz sont aspirés du four à chaux est mise en évidence par la figure 7 (p. 30) et décrite brièvement à la page 31.

Le diamètre des conduites tubulaires est calculé d'après la quantité de gaz qui doit être aspirée par la pompe à air. On doit compter 10 m. par seconde tout au plus pour la vitesse des gaz dans les tuyaux. Le diamètre des conduits est ordinairement indiqué par le fournisseur de la pompe à air et il dépend du reste de la grandeur des raccords. Cependant, il faut considérer ici que les gaz du four à chaux dans le conduit à partir du four jusqu'au scrubber, possèdent, par suite de leur haute température, un volume plus grand que celui que la pompe à air aspire réellement. Pour le scrubber, il se produit, sous l'influence du refroidissement, une condensation du volume, de sorte que la pompe à air ne reçoit que des gaz condensés. C'est pour cela que le conduit allant du four au scrubber est choisi environ 15 à 20 p. 100 plus large que celui qui va du scrubber à la pompe à air.

Le lavage des gaz du four à chaux dans le scrubber doit avoir lieu avec de l'eau froide, d'abord pour les épurer et ensuite pour les refroidir. Comme dans le compresseur il est mis en liberté par la condensation une grande quantité de chaleur latente, il est nécessaire d'amener les gaz à cet appareil aussi refroidis que possible.

Scrubber simple. — Comme scrubber, on s'est souvent servi de vases tout à fait simples, comme celui qui est représenté par la figure 13. Ce scrubber se compose d'un cylindre en fer doux avec fonds demi-ronds. S est un double fond perforé, sur lequel sont déposées des pierres calcaires grosses comme la tête, lesquelles sont arrosées sans interruption avec de l'eau s'échappant de la pomme d'arrosoir *d*. Les gaz du four à chaux pénètrent

Digitized by Google

par le tuyau *a* dans le scrubber ; le tuyau traverse le fond perforé, de sorte que les gaz sont forcés de s'échapper au-dessous de ce dernier. L'eau déversée par la pomme d'arrosoir se rassemble au-dessous de S sur le fond inférieur et s'écoule par le tube *l*. Comme ce trop-plein se trouve à 50 mm. au-dessus du fond perforé, ce dernier est toujours recouvert d'une couche d'eau de même épaisseur. Les gaz du four à chaux s'échappent donc toujours sous l'eau et doivent, finement divisés par le fond perforé, traverser une couche d'eau de 100 à 150 mm. d'épaisseur. Ils sont ainsi complètement lavés et ils subissent encore une nouvelle épuration en passant à travers les pierres humides. Un lavage par une couche de pierres humectées d'eau n'est pas à lui seul suffisant dans la plupart des cas, les gaz doivent traverser une couche d'eau [1]. Si le lavage est insuffisant, des impuretés passent dans la pompe à air et produisent des obstructions et des dommages. Par le tube *b*, les gaz sont aspirés vers la pompe à air.

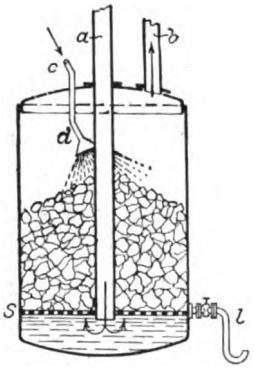


Fig. 13. — Scrubber simple.

Scrubber à colonne. — Depuis déjà longtemps, on emploie de plus en plus pour le lavage des gaz des fours à chaux des scrubbers qui sont construits comme des appareils à colonne. Ces scrubbers se sont montrés excellents et ils doivent être préférés à la construction simple qui est représentée par la figure 13. Ils prennent moins d'espace et l'eau de réfrigération y est mieux utilisée. Solvay a déjà employé il y a longtemps de pareils scrubbers ; dans le

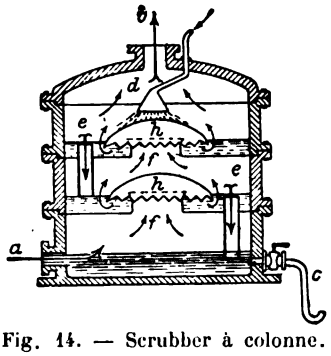


Fig. 14. — Scrubber à colonne.

[1] C'est ce qu'indique également Lunge, *loc. cit.*, p. 43, et je puis aussi le confirmer d'après ce que j'ai observé dans la pratique.

Digitized by Google

brevet allemand du 27 novembre 1877, est, en effet, décrit un scrubber disposé comme un appareil à colonne.

La figure 14 représente un autre appareil à colonne, qui se compose de trois tronçons annulaires et d'un couvercle. *a* est le tuyau d'entrée des gaz du four à chaux et *b* le tuyau de sortie. Le gaz pénétrant par *a* se met ici immédiatement en contact avec l'eau, il monte vers la partie supérieure de l'appareil par les tubulures centrales *f*, *f* et il est forcé, par les calottes *h*, *h* recouvrant ces tubulures, de passer à travers l'eau, en même temps qu'il est finement divisé par le bord denté des calottes. L'eau injectée par la pomme d'arrosoir s'écoule de haut en bas en passant par les trop-plein *e*, *e*.

Dimensions des scrubbers. — Le scrubber à colonne d'un four à chaux destiné pour une fabrique de soude à l'ammoniaque avec une production de 10000 kg. par 24 heures et dans lequel il doit être lavé par minute 10 m³ environ de gaz de four à chaux, doit avoir les dimensions suivantes :

Diamètre intérieur de la colonne	1250	mm.
Hauteur intérieure des tronçons.	300	»
Diamètre intérieur des tubulures *f*.	250	»
» » des calottes *h*	500	»
» » des tuyaux de trop plein *e* .	65	»
» » de l'ajutage *a*	175	»
» » » *b*	150	»
Hauteur de la couche d'eau dans chaque tronçon	75	»

Dans chaque tronçon, les gaz doivent traverser une couche d'eau de 30 mm.

Le tuyau amenant les gaz du four à chaux au scrubber doit avoir un diamètre intérieur de 175 mm., ce qui correspond à une section de 240 cm². Si maintenant le gaz se meut dans le tuyau avec une vitesse d'un mètre par seconde, il en passe par seconde 24 litres = 1440 litres par minute. Pour en faire passer 10 m³ par minute, la vitesse doit, par conséquent, s'élever en nombre rond à 7 m. par seconde.

Digitized by Google

Dans le scrubber, les 10 m^3 de gaz du four à chaux se refroidissent au point que leur volume est réduit de 8 à 9 m^3. Le tuyau peut donc ici avoir un diamètre moindre que celui qui a déjà été indiqué plus haut. Avec un diamètre de 150 mm., la section est égale à 176 m^2. Avec une vitesse de 1 m. par seconde, il passerait 1056 litres. S'il doit passer 8000 litres, la vitesse doit donc s'élever en nombre rond à 7,5 m. par seconde.

Calcul des dimensions à donner aux fours

On peut se baser sur les calculs suivants pour déterminer la grandeur que l'on doit donner à un four destiné à une usine produisant par 24 heures 10000 kg. de soude. Pour 10000 kg. de soude, il faut 4150 kg. d'acide carbonique, la même quantité est en outre nécessaire pour former la quantité correspondante de bicarbonate de sodium ; il faut par suite en tout 8300 kg. d'acide carbonique. Une moitié est toujours fournie par la décomposition du bicarbonate ; il ne doit donc en entrer à nouveau dans la fabrication que la moitié. A cette quantité, il faut cependant ajouter les pertes inévitables, qui ne sont pas évaluées partout au même chiffre, mais qui toutefois ne doivent pas dépasser 12 p. 100 environ de l'acide carbonique total, soit en nombre rond 1000 kg. CO^2. Le four à chaux devra donc fournir en tout 5150 kg. d'acide carbonique. A 15° et 760 mm. de pression barométrique, 1 m^3 pèse 1833 kg., les 5150 kg. correspondent par conséquent à 2800 m^3 CO^2, qui, si l'air du four à chaux en contient 30 p. 100 en volumes, représentent en nombre rond 9300 m^3 de gaz de four à chaux. Pour obtenir cette quantité, il faut cuire en nombre rond 7000 kg. de calcaire[1] avec 750 kg. environ de coke. On obtient alors les quantités suivantes de chaux et de gaz de four à chaux :

[1] Calcaire de la composition indiquée dans les exemples précédents (p. 45 et suivantes).

Digitized by Google

7000 kg. de calcaire avec 96,5 p. 100 de $CaCO^3$ utilisable	2970 kg. CO^2
750 kg de coke avec 80 p. 100 de C utilisable.	2200 » »
Total	5170 kg. CO^2

correspondant approximativement à 2800 m³ CO^2.

Il faut compter pour l'air de combustion 10 m³ par kg. de coke, soit en tout 10 × 750	7500 m³
Auxquels il faut ajouter les 2970 kg. CO^2 provenant du calcaire.	1620 »
Total	9120 m³

Il est donc produit dans le cas présent 9120 m³ de gaz de four à chaux, qui contiennent en nombre rond 30,5 p. 100 d'acide carbonique.

C'est donc cette quantité de gaz qui théoriquement pourrait suffire pour fournir l'acide carbonique pour 10000 kg. de soude.

Mais, en réalité, elle est insuffisante, car pratiquement il n'est pas possible d'aspirer tout le gaz que fournit le four à chaux. Si l'on devait aspirer tout l'acide carbonique qui se dégage dans le four à chaux, on ne pourrait pas s'empêcher de faire aspirer par la pompe plus de gaz que le four n'en fournit en bonne marche. Par conséquent, on aspirerait alors en même temps une quantité plus ou moins grande d'air, ce qui nuirait à la marche du four et diluerait le gaz. Si l'on veut proportionner la quantité du calcaire seulement à la quantité d'acide carbonique nécessaire, on doit, pour pouvoir effectuer régulièrement et facilement l'aspiration de gaz de haute teneur, cuire un grand excès de calcaire, soit environ 10000 kg.

Mais cette quantité ne serait pas encore suffisante pour décomposer le sel ammoniac formé dans une fabrication de 10000 kg. de soude. Il faut théoriquement pour cela 5600 kg. de chaux caustique pure CaO, par conséquent environ 5900 kg. de chaux brute avec 95 p. 100 CaO. Pour obtenir cette quantité, il faut cuire 11000 kg. environ de calcaire. Mais il faut aussi considérer que l'on doit décomposer plus de chlorure ou de sulfate d'am-

Digitized by Google

monium que ce qui correspond à 10000 kg. de soude, parce que indépendamment du chlorure d'ammonium qui se forme lors de la précipitation du bicarbonate de sodium, il s'en produit aussi, ainsi que du sulfate, aux dépens des impuretés de la saumure ou du sel gemme employés [1]. Il faut en outre ne pas oublier qu'une partie de la chaux caustique se perd dans la distillation par formation de carbonate et que, pour plus de sécurité dans le travail, on ajoute, lors de la distillation, aux solutions de chlorure d'ammonium un grand excès de chaux caustique. C'est ce que l'on fait surtout lors de la distillation dans des colonnes. On aime mieux perdre de la chaux que l'ammoniaque beaucoup plus chère.

Dans le fait, les fabriques de soude à l'ammoniaque cuisent 150 à 200 parties de calcaire, correspondant à environ 80 à 110 parties de chaux pour 100 parties de soude. D'après Lunge [2], on doit regarder aujourd'hui 120 à 130 parties de calcaire comme un travail exceptionnellement bon, 150 à 170 parties comme l'ordinaire. Lunge indique, à la page 125 de l'ouvrage cité, qu'en 1894 on pouvait compter avec une fabrique travaillant *bien* 110 kg. de calcaire (à 98 p. 100) pour 100 kg. de soude. Ce chiffre me semble très faible bien qu'on puisse en admettre la possibilité. Dans tous les cas, une consommation aussi petite n'est possible qu'avec un contrôle extrêmement rigoureux et elle ne peut être regardée que comme une exception toute particulière. Le chiffre de 120 à 130 kg. me paraît aussi très bas. Une fabrique qui cuit 160 kg. de calcaire et consomme dans la distillation la chaux qui en provient [3], peut passer comme travaillant bien. La consommation était autrefois beaucoup plus élevée.

Du reste, ce n'est pas pour les petites fabriques un bien grand inconvénient d'obtenir un excès de chaux. Cet excès peut dans la plupart des contrées être facilement vendu, soit pour bâtir, soit comme amendement. Les fabriques de soude à l'ammoniaque qui

[1] Voyez à ce sujet le chapitre II.

[2] *Handbuch der Sodaindustrie*, p. 37.

[3] S'il s'est formé de grandes quantités de sels ammoniacaux aux dépens des impuretés du sel, il ne faut pas oublier d'en tenir compte.

Digitized by Google

préparent de la soude caustique doivent d'ailleurs naturellement cuire pour la caustification une quantité de chaux plus grande que celle dont elles ont besoin pour la fabrication de la soude proprement dite.

En admettant que pour 10 000 kg. de soude on doive cuire 16000 kg. de calcaire = 9000 kg. de chaux brute, il faut un four (du modèle de la figure 7) ayant à peu près les dimensions suivantes :

Hauteur du cône inférieur.	2500 mm.
» » supérieur	5500 »
Diamètre intérieur du four aux étalages . . .	1800 »
» » au gueulard . . .	2000 »
» » au point le plus large	2600 »

Le cône supérieur a alors une capacité de 24 m³ environ et l'inférieur de 8 m³, ce qui fait 32 m³ pour la capacité totale du four. Avec de pareils fours, on peut compter sur une production de 300 kg. de chaux cuite par m³ de capacité et par 24 heures. On obtient alors en nombre rond 9600 kg. de chaux.

Calcul des frais de fabrication de la chaux

Ce calcul s'établit de la manière suivante. On a compté précédemment pour 100 kg. de chaux 175 kg. de calcaire ; pour les conditions de la pratique, il vaut mieux admettre 190 kg., parce que le calcaire ne contient pas toujours 98 p. 100 de carbonate de calcium et qu'il y a toujours des pertes provenant de l'humidité du calcaire, de la production de débris, etc

Pour obtenir 10000 kg. de chaux, il faut alors :

19000 kg. de calcaire à 25 centimes les 100 kg. .	47 fr.	50
1800 kg. de coke à 1 fr. 875 les 100 kg	33	75
Travail de quatre hommes à 3 fr. 75	15	»
Réparations, amortissement, etc	5	»
Total	101 fr.	25

100 kg. de chaux coûtent donc 1 fr. 01,

Digitized by Google

Dans beaucoup d'endroits, la carrière appartenant à la fabrique, le calcaire revient à un prix encore moins élevé, à 12,5 centimes environ les 100 kg. ; les 100 kg. de chaux coûteraient alors environ 70 centimes. D'un autre côté, des fabriques doivent donner aussi 50 à 62centimes par 100 kg. de calcaire, de sorte que la chaux leur coûte 1,25 à 1,62 fr. les 100 kg. On voit par là combien il est important de pouvoir se procurer du calcaire à bas prix ; pour 100 kg. de soude, il en résulte des différences de 37,5 à 93,8 centimes ; une pareille différence pèse très lourdement dans les conditions actuelles.

Dispositifs particuliers de fours à chaux

Comme le montrent nettement les calculs donnés précédemment, on ne pourra jamais obtenir par la méthode ordinaire de cuisson de la chaux des gaz avec une teneur moyenne en anhydride carbonique supérieure à 25 p. 100. Si l'on veut avoir des gaz plus riches, il faut avoir recours à d'autres moyens.

Cuisson de la chaux par chauffage indirect. — Il est évident qu'il est possible lors de la cuisson de la chaux d'obtenir des gaz avec une très haute teneur ; il suffit, en effet, pour cela de cuire le calcaire au moyen de chaleur indirecte. Dans ce cas, la chaleur des gaz du foyer n'est pas transmise directement par le contact de ces derniers avec le calcaire, mais on chauffe une paroi, qui transmet la chaleur à la pierre. Mais alors cette dernière ne doit pas être en couches épaisses, parce que autrement la transmission de la chaleur est très difficile. Il a été pris différents brevets, par exemple, par Knop[1] et par Schütz[2], pour la production d'acide carbonique pur par cuisson indirecte de calcaire. Ces inventeurs veulent cuire le calcaire à l'état pulvérulent ; toutefois, dans ce cas, l'acide carbonique ne doit pas servir pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, mais pour la préparation d'acide carbonique liquide. J'ignore si dans la prati-

[1] Brevet allemand n° 79.407, du 4 février 1894.
[2] Brevet allemand n° 79.311, du 28 mars 1893.

Digitized by Google

que de l'acide carbonique a déjà été préparé dans ce but d'après les procédés mentionnés. Dans tous les cas, la cuisson du calcaire par ce moyen est d'une exécution très difficile, parce qu'il faut transmettre de très hauts degrés de chaleur. Pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, un pareil procédé est en tout cas actuellement encore beaucoup trop coûteux. Mais il n'est pas impossible que l'on parvienne à perfectionner le procédé. La cuisson effectuée de cette manière doit certainement coûter plus cher que le procédé ordinaire ; mais par l'obtention d'acide carbonique pur on réaliserait, lors de l'opération de la carbonatation, une grande économie de charbon, on n'aurait besoin que d'un tiers de la force actuellement consommée.

Cuisson de la chaux au moyen de la vapeur surchauffée, d'après Solvay. — Solvay a proposé, il y a déjà longtemps, d'obtenir des gaz avec une plus haute teneur que l'ordinaire en injectant dans le four à chaux de la vapeur d'eau fortement surchauffée. Il est évident que ce procédé peut être mis à exécution et qu'il peut aussi produire l'effet désiré. La vapeur d'eau devrait, dans ce cas, être assez fortement surchauffée pour qu'elle puisse céder au calcaire une quantité de chaleur suffisante pour produire sa dissociation, et elle doit en outre retenir encore une quantité de chaleur équivalente à la température du calcaire incandescent, c'est-à-dire à 900-1000° environ. Cette vapeur d'eau de plus en plus surchauffée abandonnerait alors, en se dégageant, son excès de chaleur aux couches supérieures du calcaire et finalement se condenserait. Mais cette condensation ne devrait pas avoir lieu dans le four, parce que autrement il s'accumulerait de l'eau dans ce dernier, eau qui devrait à son tour être vaporisée. La vapeur doit se condenser dans les conduites ou dans le scrubber, mais alors toute la chaleur latente de la vapeur est perdue. Comme cette chaleur est très grande, il semble peu avantageux de se servir de la vapeur d'eau comme véhicule de la chaleur nécessaire pour la décomposition du calcaire. En outre, il ne faut pas oublier que le surchauffage de la vapeur d'eau à la haute température nécessaire (1000-1200°) est une

Digitized by Google

opération difficile et coûteuse. Il ne semble pas que Solvay ait appliqué son procédé dans la pratique. Lunge pense aussi que cela n'a pas eu lieu.

On pourrait très facilement arriver à obtenir, lors de la cuisson de la chaux, de l'acide carbonique pur, si l'on employait pour la combustion, au lieu d'air, de l'oxygène pur. Cependant, ce dernier est encore aujourd'hui beaucoup trop cher pour que l'on puisse songer sérieusement à s'en servir pour l'objet qui nous occupe.

Préparation d'acide carbonique pur

D'autres modes de préparation de l'acide carbonique pur sont encore actuellement beaucoup trop coûteux pour qu'il puisse être question de leur emploi industriel.

Procédé d'Ozouf. — Le procédé qui aurait ici le plus d'avenir est celui qui est ordinairement désigné sous le nom de procédé d'Ozouf. Il consiste à faire passer dans une solution de carbonate de soude assez concentrée l'acide carbonique de gaz à faible teneur, comme par exemple des gaz de foyers. On obtient ainsi un liquide saturé de bicarbonate de sodium, qui contient en outre en suspension un épais précipité de ce sel. Si l'on chauffe ce liquide à l'ébullition, on régénère le carbonate de soude, une molécule d'anhydride carbonique se dégageant de deux molécules de bicarbonate. La solution de bicarbonate de soude est refroidie et ensuite employée pour une nouvelle absorption d'acide carbonique. Lorsque la formation du bicarbonate est achevée, le liquide est de nouveau chauffé. Comme on le voit, l'opération peut de cette manière être conduite de façon tout à fait continue. La solution de soude traverse l'un après l'autre d'abord un appareil où est absorbé l'acide carbonique, puis un appareil chauffeur, ensuite un appareil réfrigérant et elle revient ensuite dans l'absorbeur. Dans ce procédé, on obtient un courant continu d'acide carbonique pur. Le procédé est donc parfaitement applicable, mais il entraîne de grandes pertes de chaleur.

Digitized by Google

Ces dernières sont dues notamment à ce que la chaleur qu'abandonne l'acide carbonique se condensant lors de la formation du bicarbonate est presque totalement perdue. Cette chaleur doit bien être en grande partie entraînée par refroidissement et ensuite remplacée lors de la mise en liberté de l'acide carbonique, pour gazéifier à nouveau ce dernier. La chaleur du liquide se perd également. J'ai eu moi-même l'occasion d'essayer dans la pratique le procédé d'Ozouf, mais j'ai reconnu qu'il était beaucoup trop coûteux.

On a tenté de rendre le procédé d'Ozouf moins coûteux, en décomposant le bicarbonate par chauffage dans une chaudière close, afin d'utiliser d'abord la tension des vapeurs dégagées comme force pour actionner un moteur, avant d'employer l'acide carbonique à l'autre usage [1]. Peut-être parviendra-t-on dans un temps plus ou moins éloigné à rendre par ce moyen le procédé applicable industriellement. Dans le cas présent, on pourrait utiliser la tension de l'acide carbonique pour l'envoyer directement, sans pompe à air, aux appareils à absorption. On économiserait ici la pompe à air ; mais il ne faut pas oublier qu'on a déjà précédemment employé une pareille pompe pour former le bicarbonate avec les gaz dilués contenant de l'acide carbonique. Toutefois, dans cette dernière opération, il y avait à surmonter une pression moindre que dans les appareils à précipitation. Dans le cas que j'ai déjà mentionné, où j'eus affaire dans la pratique avec le procédé, les vapeurs d'acide carbonique dégagées lors de l'ébullition durent être refoulées directement dans la saumure ammoniacale. Dans ce temps, le procédé ne s'est pas montré du tout convenable, ce que l'on peut attribuer en majeure partie à l'imperfection des appareils. Mais, dans tous les cas, de nombreux essais seraient nécessaires pour rendre le procédé applicable industriellement.

Acide carbonique naturel. — L'acide carbonique naturel pur trouvera peut-être aussi emploi pour la fabrication de la soude à

[1] Windhausen, Brevet allemand n° 77.137, du 27 janvier 1894.

Digitized by Google

l'ammoniaque. On rencontre çà et là dans la nature de grandes quantités d'acide carbonique libre très pur, comme par exemple, en Allemagne, près de *Burgbrohl*, d'*Hönningen*, de *Pyrmont*. Des sources abondantes d'acide carbonique, fournissant environ 40000 m³ de ce gaz par 24 heures, se rencontrent près de *Driburg*, en Westphalie. En outre, d'après une communication de Schnabel [1], on a découvert, en perçant un trou de sonde près *Sondra* (Saxe-Cobourg), une source d'acide carbonique, qui fournit un gaz avec une teneur de 99 p. 100 en anhydride carbonique. La tension dans le trou de sonde s'élevait après sa fermeture à 17 atmosphères et l'on pouvait recueillir en moyenne par heure 1000 m³ de gaz sous une pression de 10 atmosphères. La pression et la quantité offrent quelques variations. Le gaz est utilisé pour la préparation d'acide carbonique liquide et pour actionner des compresseurs et des machines électriques. Avec la quantité d'acide carbonique mentionnée, on pourrait fabriquer par jour environ 100 tonnes de soude à l'ammoniaque et en même temps on aurait pour rien toute la force motrice. Il faudrait cependant cuire la chaux ou l'acheter, et on ne pourrait pas économiser beaucoup de charbon. L'avantage se trouverait surtout dans la réduction des frais d'établissement. Les compresseurs d'un prix élevé pourraient être supprimés et l'installation pour la précipitation du bicarbonate pourrait être beaucoup plus petite qu'avec le travail ordinaire, parce que l'acide carbonique pur agit plus rapidement que les gaz dilués du four à chaux.

Notions théoriques sur la cuisson de la chaux

On ne possède pas d'indications exactes relativement au degré de la température qui règne à l'intérieur du four à chaux dans les différentes régions. Dans la pratique, on sait que le chauffage doit être poussé jusqu'au rouge blanc.

Lorsqu'on brûle de la houille ou du coke, la combustion étant

[1] *Chemiker-Zeitung. Repertorium*, 1899, p. 47, d'après *Berg und Hüttemännische Zeitung*, 1898, t. LVII, p. 14.

Digitized by Google

bien conduite, c'est-à-dire l'air affluant en léger excès, on peut admettre comme température initiale 2000 à 2500° environ. C'est donc avec cette température que les gaz pénètrent du foyer dans le four ou, avec les fours à courte flamme, se dégagent entre les pierres. Une grande partie de la chaleur est immédiatement entraînée par l'acide carbonique se séparant et se dégageant, de sorte que la pierre à cuire ne peut jamais recevoir approximativement la température des gaz. Cependant, la chaux cuite pourrait acquérir la température de 2000° et même une température supérieure, si on ne tirait pas de chaux pendant longtemps. Cet échauffement intense doit être évité, car il peut avoir une action nuisible. D'après les expériences de Herzfeld[1], la chaux cuite pure fond à 1600-1650° en une masse vitreuse. Ce phénomène peut se produire dans le four à chaux de façon que les gros morceaux ne fondent qu'à la surface, de sorte que la chaux semble vitrifiée dans toute sa masse. Herzfeld a observé dans ses expériences que les morceaux de chaux caustique pure fondus, d'aspect porcelanique ne s'éteignaient qu'après un séjour de huit jours dans l'eau froide. Ces morceaux n'étaient également attaqués que lentement par l'acide chlorhydrique. L'hypothèse que la chaux fondue ne s'éteint que très difficilement, parce qu'elle est privée des pores, par lesquels l'eau peut pénétrer à l'intérieur, se trouve donc ainsi confirmée. D'après cela, il semble possible que l'on puisse aussi obtenir de la chaux morte même avec un calcaire pur ne contenant pas d'acide silicique. Cependant, dans les expériences d'Herzfeld, les petits morceaux ont été maintenus pendant huit heures à une température plus haute que celle qui peut se rencontrer dans la pratique, surtout avec des fours ne travaillant pas d'une façon continue. Mais, dans tous les cas, on ne devrait pas laisser monter la température trop haut, car il est bien possible que ce phénomène (l'extinction lente) puisse se produire lorsque les pierres ne sont recouvertes que d'une glaçure superficielle.

[1] *Zeitschr. f. Zuckerindustrie*, 1897 ; *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1898, p. 91.

Digitized by Google

La tension de dissociation du carbonate de calcium est, d'après Le Chatelier[1] :

Température	Pression
610°	46 mm.
740	255 »
810	678 »
812	763 »
865	1333 »

Comme à 812° la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique, la décomposition devrait avoir lieu à cette température. F. Fischer (*loc. cit.*) fait cependant remarquer à ce sujet qu'avec un chauffage rapide du calcaire une température de 900° est nécessaire pour l'expulsion complète de l'anhydride carbonique. Suivant Herzfeld, la température de cuisson du carbonate de chaux est égale à 900-950°. Cette indication concorde donc parfaitement avec celle de F. Fischer.

Herzfeld dit, en outre, que, d'après ses expériences, le marbre n'est pas encore décomposé à 900° dans le courant d'acide carbonique, mais qu'il est complètement cuit à 1000°.

Suivant Elsasser, la température s'élève dans les fours à chaux pendant la cuisson de celle-ci à 1200-1300° ; cette température a été déterminée à l'aide d'alliages métalliques. Les indications de F. Fischer et de Herzfeld se rapportent à la température à laquelle le carbonate de calcium peut être complètement décomposé. Elles ne sont pas par suite en contradiction avec celles d'Elsasser, car dans le four à chaux la température peut bien être plus haute que cela n'est nécessaire. On doit toujours considérer que dans les différents fours à chaux la température sera toujours différente, que même dans un seul et même four il peut toujours régner des températures différentes suivant la manière dont le travail est conduit et aussi suivant la matière traitée.

[1] F. Fischer, *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édit. française par L. Gautier, p. 226.

Digitized by Google

Avec une température trop basse dans le four, la chaux n'est pas bien cuite, il reste à l'intérieur des morceaux des noyaux de calcaire non décomposé. On a dit aussi qu'une température trop basse pouvait également produire une chaux morte. Il se formerait alors du carbonate de chaux basique, qui s'éteint mal. Mais cela n'a pas été confirmé par les expériences d'Herzfeld (*loc.cit.*). Herzfeld pense qu'avec de très mauvais calcaire il ne peut se former, par suite de cuisson insuffisante, que des produits hydrauliques. Toutefois ceux-ci pourraient alors, le brassage étant défectueux, se solidifier en masses de ciment hydraulique dans le vase où l'extinction est opérée.

Dans tous les cas, le phénomène de la production de chaux morte n'est pas encore complètement expliqué, il doit cependant dépendre le plus souvent de la présence d'acide silicique dans le calcaire.

Digitized by Google

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE LA SAUMURE AMMONIACALE

Le chlorure de sodium nécessaire pour la fabrication peut entrer dans la fabrique de soude à l'ammoniaque sous forme d'eau salée ou saumure ou de sel solide. Avec ce dernier, on prépare alors une eau salée artificielle. Dans le procédé ordinaire, on peut toujours se contenter d'une saumure concentrée, ce n'est que dans quelques modifications particulières du procédé que du sel solide est nécessaire. Pour le moment, nous ne nous occuperons pas de ces modifications ; elles seront décrites avec tous les détails nécessaires dans le troisième chapitre. Dans la pratique, il est de nombreux cas dans lesquels on emploie, outre de l'eau salée concentrée, du sel à l'état solide.

Différents modes de préparation de la saumure. — On peut procéder de façons très différentes pour la préparation de la solution salée ammoniacale. Le procédé varie, en effet, suivant que l'on a à sa disposition sur le lieu de fabrication de l'eau salée concentrée, de l'eau salée étendue ou seulement du sel solide. Il est, en outre, d'autres conditions, comme, par exemple, la qualité du sel, dont on doit aussi tenir compte.

1. On ne traite qu'une saumure concentrée et on n'emploie pas de sel solide. C'est ce qui a lieu dans les localités où l'on peut se procurer à bon marché des eaux salées concentrées naturelles. On doit alors conduire le travail de façon que les vapeurs ammoniacales soient suffisamment desséchées avant de pénétrer dans la saumure, afin que cette dernière reste concentrée.

2. On traite une eau salée naturelle concentrée et après la saturation par l'ammoniaque, on renforce encore par une addi-

Digitized by Google

tion de sel solide. C'est ce que l'on doit faire, si la saumure a été étendue lors de la saturation par l'ammoniaque. Comme le sel solide est partout plus cher que le sel dans l'eau salée naturelle, ce procédé ne devrait en principe être nulle part appliqué. Mais exceptionnellement son emploi peut être justifié.

3. On prépare artificiellement une saumure concentrée et ensuite on procède comme en 1 et 2. Dans ce cas, on devrait généralement préférer le procédé 2.

4. On concentre une eau salée naturelle faible par addition de sel et ensuite on procède comme en 1 ou 2.

5. Une eau salée naturelle diluée est saturée d'abord par l'ammoniaque et ensuite avec du sel.

6. De l'eau est saturée d'abord par l'ammoniaque et ensuite avec du sel.

C'est toujours dans les eaux salées naturelles que le sel est le moins cher, parce que son extraction, sous forme d'eau salée de sources, de trous de sonde ou de puits salés, exige le moins de frais d'exploitation. La présence d'eau salée dans une localité a souvent, par suite, été la raison déterminante du choix de cette localité pour l'établissement d'une fabrique de soude à l'ammoniaque, et un pareil choix est tout à fait judicieux. Toutefois, ce principe ne peut conserver toute sa validité que pour le cas où il s'agit d'une eau salée concentrée. Les eaux salées faibles à 6-10 p. 100 ont naturellement moins de valeur. Elles doivent être concentrées sur des bâtiments de graduation ou par dissolution de sel solide. Dans ces conditions, le lieu du gisement de l'eau salée ne peut pas être la raison déterminante pour le choix de l'emplacement de la fabrique, ce choix dépend alors de différentes autres circonstances. Le bas prix du sel est très important pour que la fabrication de la soude à l'ammoniaque puisse être pratiquée avec avantage. Le sel joue ici un rôle beaucoup plus grand que dans le procédé Leblanc, parce que dans le procédé à l'ammoniaque on consomme 200 parties de sel pour 100 parties de soude, contre à peu près 120 parties seulement dans le procédé Leblanc. Si le prix aussi bas que possible du sel était *seul* à considérer, le gisement de l'eau salée devrait seul déterminer le

Digitized by Google

choix de l'emplacement. Cependant, indépendamment du sel, on emploie de si grandes quantités d'autres matières que celles-ci doivent aussi contribuer à la détermination du choix de la localité. C'est pour cela que nous trouvons plusieurs fabriques de soude à l'ammoniaque dans des localités où il n'y a ni sel, ni eau salée, mais qui offrent d'autres avantages, comme, par exemple, le charbon ou le calcaire à bas prix. Ce ne sont cependant que des exceptions ; en principe, une fabrique de soude à l'ammoniaque doit avoir sur place à sa disposition à un prix peu élevé de l'eau salée concentrée ou du sel solide et il est préférable qu'elle ait à transporter les autres matières premières.

Une fabrique travaillant bien consomme en matières premières et matières auxiliaires :

180 à 200 kg. de sel pour	100 kg.	de soude
150 à 170 kg. de calcaire pour	100	»
90 à 110 kg. de charbon et de coke pour	100	»

Comme les frais de transport de ces matières sont les mêmes, il en résulte que les frais pour le sel, si l'on doit se le procurer au loin, augmenteraient le plus le prix de la soude; vient ensuite le calcaire ; le charbon peut supporter le plus facilement les frais de transport.

Prix du sel et des eaux salées. — Le sel solide, s'il doit être acheté, coûtera au moins 25 à 50 centimes les 100 kg. sur le lieu de l'extraction. Ainsi, par exemple, le sel gemme pris à Stassfurt n'est pas vendu au-dessous de ce prix. Le sel raffiné est dans tous les cas beaucoup plus cher et par suite il n'y a pas lieu de s'en occuper, à moins qu'exceptionnellement il ne s'agisse de sel de déchet obtenu comme produit secondaire. Un pareil sel se produit dans différentes fabrications, par exemple dans l'industrie de la potasse, dans les fabriques de salpêtre, etc. D'après des calculs de salines que j'ai sous les yeux, salines qui traitent de l'eau salée concentrée préparée avec du sel gemme, 100 kg. de sel raffiné reviennent à 1 fr. 52-2 fr. 25[1], le prix du

[1] D'après Kerl (*Grundriss der Salinenkunde*), le prix de revient dans les

Digitized by Google

charbon (bon charbon à chaudière) étant égal à 1 fr. 52 les 100 kg. Dans l'eau salée naturelle, le sel ne revient dans certaines conditions qu'à 2,5 centimes les 100 kg., par exemple, lorsqu'un trou de sonde existe déjà pour l'usage d'une saline et qu'il peut être utilisé largement sans installation d'aucun autre dispositif. En Allemagne et dans un grand nombre d'autres pays, les anciennes sources salées ne sont généralement pas très concentrées. En Allemagne, deux ou trois seulement des anciennes salines possèdent une eau salée tout à fait concentrée ; le plus souvent la teneur n'est que de 15 à 20 p. 100, fréquemment de 6 à 12 p. 100 seulement. On peut cependant extraire sans difficulté des eaux salées très concentrées des nombreux dépôts de sel gemme, qui ont été découverts en Allemagne dans ces dix dernières années. La plupart des grandes fabriques de soude à l'ammoniaque de l'Allemagne, de l'Autriche, de la France et de l'Angleterre, traitent des eaux salées concentrées provenant de trous de sonde ou de puits forés dans le sel gemme ; c'est ce que font en Allemagne, par exemple les fabriques de *Bernburg*, d'*Heilbronn*, de *Strassfurt* et de *Montwy* ; en Autriche, la fabrique d'*Ebensee* ; en France, la fabrique de *Varangéville* et, en Angleterre, celles de *Northwich* et de *Middlewich*.

Si une fabrique est en possession de pareils trous de sonde, c'est à peine si avec une grande production le sel dans l'eau salée peut lui coûter plus de 6,25 centimes les 100 kg. ; dans des circonstances particulières, le prix peut s'élever jusqu'à 12,5 centimes, par exemple, si une installation coûteuse est trop imposée ou si le trou de sonde ne se trouve pas près de la fabrique, de façon que l'on soit obligé d'y amener l'eau salée par une longue conduite.

En Allemagne, à ma connaissance, il n'y a que les usines Solvay qui exploitent des eaux salées ou du sel leur appartenant, les autres fabriques de soude à l'ammoniaque achètent l'eau salée ou le sel. Le sel ne reviendrait pas à plus de 6,25 à 12,5 centimes les 100 kg. aux usines Solvay, à Bernburg. Les fabri-

salines prussiennes s'élève même à 1,125-1,75 fr. les 50 kg., non compris les frais d'administration.

Digitized by Google

ques qui retirent l'eau salée d'une saline ou d'un puits dans le sel gemme situés dans leur voisinage comptent 25 à 50 centimes par 100 kg.[1]. En Autriche, les conditions sont tout à fait analogues.

Comme l'a fait remarquer HASENCLEVER[2], le sel dans l'eau salée ne doit pas coûter en Angleterre et en France plus de 1 fr. 25 la tonne, ce qui fait 12,5 centimes les 100 kg. LUNGE[3] indique comme valeur du sel dans l'eau salée à *Varangéville* 20 centimes les 100 kg., et dans le *Cheshire* 5,25 centimes les 100 kg., y compris dans les deux cas le gain du propriétaire de la saline et les frais d'extraction de l'eau à l'aide de pompes.

Si l'on compte pour 100 kg. de soude une consommation de 200 kg. de sel, il en résulte pour les fabriques qui se trouvent en possession du sel le meilleur marché une dépense d'environ 12,5 centimes par 100 kg. de soude. Pour les autres usines, cette dépense s'élève de 25 à 50 centimes et les fabriques qui traitent le sel gemme solide, si elles ne sont pas propriétaires d'un puits d'extraction, doivent compter de 0 fr. 75 à 1 fr. par 100 kg. de soude. Si les fabriques vont chercher au loin le sel gemme, comme, par exemple, en Allemagne, les fabriques du Rhin, le sel leur coûte de 1 fr. 25 à 1 fr. 75 les 100 kg., ce qui fait pour 100 kg. de soude 2 fr. 50 à 3 fr. 50.

Il y a, comme on le sait, des sources salées dans presque tous les pays. Ces eaux salées naturelles sont presque toujours plus impures que celles que l'on retire des trous de sonde pratiqués dans le sel gemme, c'est-à-dire plus impures dans le sens chimique, si, sous la désignation d'eau salée pure, on comprend une solution de chlorure de sodium. Pour de nombreux emplois, par exemple, pour les usages médicaux, les éléments que contiennent les eaux salées naturelles, indépendamment du chlorure de sodium, sont, comme on le sait, les plus précieux, que ces eaux soient employées en bains ou qu'elles soient bues. Pour les sali-

[1] Ce sont les prix qui sont parvenus à ma connaissance, ils sont naturellement sujets à des variations.

[2] *Chemische Industrie.*

[3] *Handbuch der Sodaindustrie*, t. III, p. 21.

Digitized by Google

nes qui veulent obtenir du sel, le chlorure de sodium est le seul élément avantageux, et il en est de même pour les fabriques de soude. Lorsqu'on évapore des eaux salées, quelques éléments étrangers se séparent avant que le sel se précipite, par exemple le fer, le carbonate de calcium et une partie du sulfate de calcium, d'autres restent dans les eaux mères, comme les chlorures de calcium et de magnésium. Le sel obtenu est assez pur ; sec il a une teneur de 97 à 98 p. 100 en chlorure de sodium et il pourrait par suite aussi être employé pour la fabrication de la soude. Le sel raffiné (sel d'ébullition) est aussi très employé pour la fabrication de la soude Leblanc ; mais, comme on l'a déjà fait remarquer, il reviendrait généralement à un prix trop élevé pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Le sel des eaux salées ne peut être employé dans le procédé à l'ammoniaque que si l'eau salée entre directement telle quelle dans la fabrication.

Composition des eaux salées naturelles. — Une trop haute teneur de l'eau salée en matières étrangères est toujours fâcheuse et peut rendre l'eau salée impropre à la fabrication de la soude à l'ammoniaque. C'est ce qui arrive notamment lorsque les éléments étrangers se composent principalement des sels des terres alcalines (chaux et magnésie), comme c'est le cas ordinaire.

Des trous de sonde pratiqués dans le sel gemme, on peut aussi retirer de l'eau salée impure. Cela arrive lorsque le trou de sonde est mal tubé et que par suite des eaux terrestres peuvent y pénétrer. Ces eaux enlèvent en les dissolvant des sels étrangers aux couches qui se trouvent sur le sel gemme et les apportent ensuite dans l'eau salée ascendante.

Le tableau suivant contient les analyses d'un certain nombre d'eaux salées. La plupart sont empruntées à l'ouvrage de Kerl, cité précédemment.

Digitized by Google

Tableau I

Nos	Provenance de l'eau salée	Chlorure de sodium	Sulfate de calcium	Chlorure de calcium	Carbonate de calcium	Sulfate de magnésium	Chlorure de magnésium	Carbonate de magnésium	Sulfate de sodium	Sulfate de potassium
1	Wilhelmshall, Wurtemberg . . .	25,279	0,455	0,028	0,029	—	—	—	—	—
2	Schwäbisch Hall, Wurtemberg . .	25,718	0,170	—	0,004	—	—	—	0,029	—
3	Friedericshall, Wurtemberg . . .	25,562	0,437	—	0,010	0,022	0,006	—	—	—
4	Sulz, Wurtemberg	23,473	0,508	—	0,016	—	—	—	—	—
5	Rappenau, Bade.	25,850	0,413	0,085	0,001	—	0,042	—	—	—
6	Kaiseroda, Weimar.	24,395	0,524	—	traces	0,392	—	—	—	—
7	Artern, province de Saxe	23,652	0,375	0,112	0,042	—	0,395	—	—	0,272
8	Halle, province de Saxe	17,718	0,466	0,134	—	—	0,406	—	0,412	0,004
9	Schönebeck, eau salée de trou de sonde	10,404	0,284	—	0,049	0,130	0,073	0,006	—	0,148
10	Schönebeck, trois fois graduée . .	23,540	0,380	—	—	0,230	0,190	—	—	0,360
11	Dürrenberg	21,980	0,470	—	0,050	0,160	—	—	—	0,160
12	Lüneburg, province de Hanovre. .	24,665	0,341	—	0,007	0,246	0,130	—	—	0,038
13	Salzderhelden, prov. de Hanovre. .	25,640	0,385	—	9,013	0,262	0,189	0,016	—	—
14	Rothenfelde, province de Hanovre .	5,615	0,311	—	0,228	0,119	0,023	0.046	0,020	—
15	Königsborn, Westphalie	6,338	0,223	0,148	0,101	—	0,118	0,003	—	—
16	Sülbeck, Schaumburg	25,216	0,326	—	0,008	—	0,451	0,001	—	0,412
17	Hallstadt, Salzkammergut. . . .	25,378	0,340	—	—	—	0,605	—	0,325	0,349 KCl
18	Hallein, Salzkammergut	24,720	1,505	—	0,302	—	1,650	—	0,140	0,092
19	Kalusz, Galicie	25,701	1,820	—	—	—	0,905	—	0,624	0,350
20	Dieuze	24,583	0,259	—	—	0,429	0,377	—	0,086	—
21	Bex, Sainte-Hélène	22,916	0,150	—	—	0,032	1,956	—	0,035	—
22	Middlesborough	23,105	0,393	—	—	0,012	—	0,017	0,111	—

Digitized by Google

Comme on le voit, les eaux salées diffèrent entre elles non seulement par les proportions relatives des différents éléments, mais encore par le degré de la concentration, puisque la somme totale des sels qu'elles tiennent en dissolution oscille en nombres ronds entre 6 et 20 p. 100. Les eaux salées très faibles ne peuvent que très rarement être employées avec quelque avantage, parce qu'elles contiennent presque toujours relativement beaucoup des sels des métaux alcalino-terreux. A ce groupe appartiennent, par exemple, la plupart des eaux salées de Westphalie, qui d'après Kerl, ne renferment que 7 à 8 p. 100 de chlorure de sodium. L'eau de la *nouvelle saline d'Oeynhausen* en contient 10,5 p. 100, les eaux de *Rheine* et de *Königsborn* n'en renferment que 3 et 5 p. 100.

Dans le tableau, on n'a pas indiqué quelques éléments qui ne se rencontrent qu'en très faible quantité. Parmi les éléments mentionnés, les sels de potasse et le sulfate de sodium ne sont pas nuisibles [1]. Ces sels solubles se comportent dans la fabrication, lors de la carbonatation, d'une façon tout à fait indifférente, mais ils contribuent à la concentration tout comme le chlorure de sodium, il agissent par conséquent exactement comme le chlorure de sodium qui se soustrait à la décomposition et est perdu. Mais ce qui vient d'être dit ne s'applique naturellement qu'à des quantités limitées, c'est-à-dire allant jusqu'à 10 p. 100 du sel total. Des quantités plus grandes ne se rencontrent du reste que très rarement dans les eaux salées, et la teneur en ces éléments ne va généralement que jusqu'à 5 p. 100.

Comme on l'a déjà dit plus haut, la présence des sels des métaux alcalino-terreux et des combinaisons du fer est toujours fâcheuse et fréquemment elle est la cause de très grandes perturbations dans le travail. Ces composés réagissent avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium introduit dans l'eau salée, de telle sorte que les hydroxydes ou les carbonates des terres, etc. sont précipités, pendant que d'autre part il se forme du sulfate

[1] Du moins, dans la préparation de la saumure ammoniacale et dans la précipitation. Cependant, de grandes quantités de sulfates peuvent être gênantes pendant la distillation, en donnant lieu à la séparation du sulfate de calcium.

Digitized by Google

et du chlorure d'ammonium. Les carbonates acides des terres sont inoffensifs, parce qu'ils ne forment que des dépôts et ne se combinent pas avec de l'ammoniaque de façon à la rendre inutile pour l'opération, comme c'est le cas avec le sulfate et le chlorure d'ammonium. Ces derniers sels traversent sans aucun profit toutes les phases du procédé et ils exigent néanmoins une certaine quantité de chaux pour la régénération. Le sulfate d'ammonium, en donnant lieu à la formation de sulfate de calcium, augmente le dépôt lors de la distillation.

Gisements de sel gemme. — Les gisements de sel gemme sont très répandus. On en trouve dans presque tous les pays et contrées de la terre, mais ils ne sont pas exploités partout par extraction du sel solide ou par formation d'eau salée. Jusqu'à présent la Scandinavie et les Pays-Bas sont les seuls pays européens dans lesquels on n'a pas rencontré de sel gemme.

Tous les gisements de sel gemme de l'Europe centrale [1], de l'Allemagne notamment, forment trois zones. La première comprend les dépôts qui se sont formés dans la période paléozoïque et se trouvent sous le grès bigarré (Erfurt, Artern, Heinrichshall, Stassfurt, Salzungen, etc.). La deuxième zone comprend les dépôts de sel produits dans la période mésozoïque ; ces dépôts forment deux groupes de gisements puissants, dont l'un, qui se rencontre surtout dans les formations du Trias, s'étend des Karpathes vers le nord et forme, entre autres, le puissant gisement de Wieliczka, ainsi que les importants dépôts qui s'étendent de la formation triasique de la Thuringe jusqu'à Erfurt, Halle et Schönebeck. Le deuxième groupe se montre dans les chaînes des Alpes calcaires septentrionales, principalement dans le Lias ; il forme les puissants dépôts de la Salzkammergut et s'étend vers l'ouest, avec des interruptions, jusque dans l'intérieur de la Suisse. La troisième zone, appartenant à la période néozoïque, comprend les dépôts de sel gemme qui se trouvent au-dessus, au milieu et au-dessous de la formation du lignite, comme ceux qui se ren-

[1] Voy. Kerl, *loc. cit.*, p. 220.

Digitized by Google

contrent dans les plaines de la Russie et les bassins occupant l'emplacement d'anciennes mers intérieures.

En quelques points, le sel gemme affleure au jour ; il forme alors des masses rocheuses munies de pointes et d'arêtes dentelées, s'élevant à plusieurs mètres de hauteur, comme, par exemple, à Cardona, dans la Catalogne (Espagne), où il émerge du calcaire nummulithique.C'est un des gisements de sel gemme les plus anciennement connus. Les Romains l'ont exploité il y a plus de 2000 ans. On rencontre en outre des montagnes de sel gemme dans la Transylvanie, près de Szovata et Parayd, près de la mer Morte, dans la steppe Kirghize, dans quelques îles de la Perse.

En Allemagne, dans le nord-ouest, notamment, on a découvert en beaucoup d'endroits, dans ces dernières années, de nouveaux gisements de sel gemme. Ce sont des dépôts très étendus de sel pur, dont quelques-uns sont recouverts de sels potassiques, et qui se trouvent dans différents Etats de la Thuringe, dans le Brunswick, la province de Hanovre, le Mecklenbourg et le Holstein ; plus récemment, on en a également découvert dans les provinces rhénanes. Ces dépôts ont fréquemment une très grande puissance. Lors des forages pratiqués par le fisc prussien dans les environs d'Unseburg, on a rencontré le sel gemme au-dessous des sels potassiques à une profondeur de 80 m. et on a atteint le mur à 1250 m. La puissance du sel gemme en cet endroit, mesurée avec un angle d'inclinaison de 35 à 40 p. 100 verticalement au dépôt, doit être évaluée à 900 m. Près de Sperenberg [1], au sud de Berlin, on a trouvé au dépôt de sel gemme une puissance de 1194 m., sans atteindre le mur. Des couches de sel gemme de plusieurs centaines de mètres de puissance ont été forées en Allemagne. Si les dépôts de sel du bassin de Magdebourg-Halberstadt émergeaient au jour avec toute leur puissance, ils formeraient une montagne à peu près comme le Harz.

Dans l'Allemagne du Nord, on doit distinguer deux gisements de sels différents : l'ancien sel gemme, qui est fréquemment

[1] Precht, *Die Salzindustrie von Stassfurt und Umgegend*, p. 7.

Digitized by Google

recouvert de sels potassiques, et le nouveau sel gemme. Ce dernier se distingue essentiellement de l'ancien par sa plus grande pureté. Il contient en moyenne 97,5 à 98,5 p. 100 de chlorure de sodium et entre les couches annuelles à peine visibles formées de polyhalite il y a des intervalles allant jusqu'à 30 cm. [1].

Composition du sel gemme.— Le tableau suivant (p. 77) donne les résultats de quelques analyses de sels gemmes de différentes provenances. La plupart de ces analyses ne doivent pas être regardées comme représentant la composition moyenne du sel gemme du commerce, un si haut degré de pureté que les n°s 2, 4 et 6 ne se rencontre pas fréquemment. Un grand nombre de ces analyses ont été faites non pas sur des échantillons moyens, mais sur des morceaux choisis. Les analyses correspondant aux n°s 14, 15 et 16 se trouvent précisément dans ce cas. L'analyse du sel de Stassfurt (n° 3) ne se rapporte pas au sel gemme proprement dit, mais à des échantillons de sel provenant de la région de la kiésérite. Les analyses qui viennent ensuite ne correspondent pas au sel commercial de Stassfurt ordinaire. Ce dernier, d'après des déterminations moyennes faites durant plusieurs années, renferme environ 97 p. 100 de chlorure de sodium, 0,5 p. 100 d'anhydrite, 0,5 p. 100 d'autres sels et 1 p. 100 d'eau. Le sel cristallisé plus pur et choisi de Stassfurt contient en moyenne 99 p. 100 de chlorure de sodium, mais il est à un prix beaucoup plus élevé que le sel ordinaire du commerce.

Dans le sel gemme, les éléments étrangers, consistant en chlorures ou en sulfates terreux, présentent ici les mêmes inconvénients que ceux qui ont été mentionnés à propos des eaux salées. L'anhydrite n'est pas très nuisible, parce qu'il ne se dissout qu'en partie. Les moins nuisibles sont les substances insolubles, comme l'argile, etc. Toutefois, ces dernières doivent dans certaines circonstances être la cause de grandes perturbations. Ainsi, d'après la *Chemiker-Zeitung* (t. XX, p. 149, 1896), la fabrique de Sczcakowa, en Galicie, dut traiter un sel à 86-88

[1] Precht, *loc. cit.*, p. 10.

Digitized by Google

Tableau II

Nos	Provenance du sel	Chlorure de sodium	Chlorure de magnésium	Chlorure de calcium	Sulfate de calcium	Carbonate de calcium	Carbonate de magnésium	Sulfate de magnésium	Matières insolubles	Argile et bitume	Auteurs des analyses
1	Erfurt	98,04	0,06	0,41	1,49	—	—	—	—	—	Söchting.
2	Wilhemsglück	98,36	—	— Na^2SO^4	0,55	0,52	0,13	—	—	0,58	Fehling.
3	Stassfurt	25,05 à 94,57	0,0 à 5,02	0,0 à 1,57	0,89 à 7,04	—	—	0,0 à 42,07	0 à 2,23	—	Heine et Grund.
4	Stassfurt	98,42	0,24	0,53	0,99	—	—	—	—	—	Benemann.
5	Stassfurt	98,12	0,24	0,04	0,35	—	—	—	—	—	Scholz.
6	Kaiseroda, Weimar	98,86	—	0,144	—	—	0,58 H^2O	Traces	0,25	—	—
7	Dieuze	93,12	—	—	2,73	0,62	1,46	—	2,09	—	Scheurer-Kestner
8	Vic	97,80	—	—	0,30	—	—	—	—	1,9	Berthier.
9	Chester	98,30	0,05	—	0,65	—	—	—	1,00	—	Henry.
10	Norwich	98,30	0,20	0,20	0,02	—	—	0,23	—	0,31	Dufrénoy.
11	Saltville, Amérique du Nord	90,55	—	— K^2SO^4	0,45	—	—	—	9,0	— H^2O	Stieren.
12	Velicka	90,23	0,45	1,35 K^2SO^4	0,72	—	—	0,01	5,88	0,86 H^2O	Stolba.
13	Hall, Tyrol	91,78	0,09	1,35	1,19	—	—	1,21	2,49	1,89	—
14	Hall, Tyrol	99,43	0,12	0,25	0,20	—	—	—	—	—	G. Bischof.
15	Berchtesgaden	99,82	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—
16	Wieliczka	99,92	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

p. 100, qui contenait environ 10 p. 100 de glaise et d'argile, de sorte que la dissolution n'était possible qu'à l'aide de moyens mécaniques et les 100 kg. de sel revenaient alors à 1 fr. 875. Cependant, cela me semble exagéré, mais il est évident que la présence de grandes quantités d'argile, etc. doit augmenter les frais de traitement.

Nous avons déjà indiqué au commencement de ce chapitre les différents modes de préparation de la saumure ammoniacale avec l'eau salée ou le sel solide. Les différents procédés peuvent être partagés en les deux groupes suivants :

1. On fait passer du gaz ammoniac dans l'eau salée et, si celle-ci a été étendue par de la vapeur d'eau entraînée, on la renforce en ajoutant du sel solide.

2. On prépare une solution aqueuse de gaz ammoniac et on la sature ensuite de sel.

Ces deux manières de procéder sont bonnes et faciles à mettre en pratique. La première est la plus usitée et naturellement on la choisit toujours lorsqu'on a à sa disposition de l'eau salée toute faite. Mais on y a aussi recours dans la plupart des cas lorsqu'on n'a que du sel solide.

Préparation et purification de la saumure vierge

Pour opérer d'après le premier mode de travail, il faut, si l'on n'a à sa disposition que du sel solide, préparer d'abord une eau salée. On peut ici également procéder de différentes manières ; la saumure peut être traitée immédiatement par l'ammoniac et être en même temps purifiée, ou bien on la purifie avant ce traitement. On ne peut établir aucune règle générale précise relativement à la question de savoir s'il y a avantage ou non à effectuer cette purification préalable. Cette question sera résolue dans chaque cas particulier d'après les conditions locales. On pourra se baser pour le choix de la voie à suivre sur les exemples mentionnés plus loin.

L'introduction directe, sans purification préalable, d'une eau salée naturelle dans les appareils où elle doit être saturée par

Digitized by Google

l'ammoniac, est en général peu usitée ; on fait le plus souvent le contraire. On procède de la première façon, par exemple, lorsque l'eau salée est très pure, c'est-à-dire notamment lorsqu'elle ne contient que des traces de sels alcalino-terreux. Avec des appareils compliqués, qui peuvent s'obstruer facilement par la formation de schlamms, il faut cependant toujours effectuer une épuration préalable. Celle-ci est effectuée, lorsque c'est possible, dans des vases ouverts de construction très simple.

Le but de l'épuration est toujours de dépouiller l'eau salée des terres alcalines et du fer ; on peut avoir recours pour cela à différents agents, par exemple à la chaux, au carbonate de sodium et à l'ammoniac ou au carbonate d'ammonium.

Procédés d'épuration de Mond, de Solvay, de Collins et autres. — D'après un brevet anglais du 4 décembre 1874, L. Mond [1], de Northwich, propose d'employer pour 1000 gallons = 4 m³ 1/2 environ d'eau salée, 40 kg. de soude et 10 kg. de chaux. Le fer doit ensuite être précipité lors de la saturation par l'ammoniac au moyen du produit de la distillation d'eau du gaz brute chargé de sulfure d'ammonium. J'ignore si l'épuration est effectuée de cette manière. Il me semble plus rationnel de précipiter le fer en même temps que les autres impuretés, afin de ne pas avoir dans les vases à saturation le précipité de sulfure de fer ; en outre, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium en excès devraient attaquer fortement les appareils.

Solvay [2] propose, dans un brevet français du 7 mai 1879, de purifier l'eau salée simplement en la traitant à chaud par le carbonate de soude par grandes masses à la fois ; aux eaux salées contenant du fer, il ajoute un peu de chlorure de chaux. En réalité, Solvay n'a point procédé de cette façon ; on peut économiser le chlorure de chaux et le carbonate sodique, de même que le chauffage inutile. Le procédé de Solvay a toujours été analogue à celui qui est décrit plus loin.

[1] R. Wagner, *Jahresbericht der chemischen Technologie*, t. XXII, p. 338, 1876.

[2] Lunge, *Sodaindustrie*, t. III, p. 22.

Digitized by Google

Dans un brevet américain, Collins [1] propose de purifier les eaux salées au moyen du courant électrique. Les impuretés seraient ainsi décomposées et rendues insolubles. Je ne puis me figurer que ce procédé doive être efficace, et je pense même qu'il n'a point été appliqué.

L'emploi de la chaux comme agent d'épuration a pour but la précipitation de la magnésie [2]. Cette dernière peut être très nuisible dans les périodes ultérieures du travail, parce qu'elle peut se séparer directement à l'état de carbonate, tout comme elle peut former avec le carbonate de sodium, le carbonate d'ammonium et le chlorure de sodium des sels doubles qui obstruent les tamis des colonnes et les conduits tubulaires, notamment les tubes des réfrigérants. Par l'addition de carbonate sodique, les sels de chaux seraient ensuite décomposés et la chaux précipitée sous forme de carbonate.

La purification des eaux salées a lieu quelquefois dans des vases ouverts simples, et elle peut alors être effectuée avec de la chaux et du carbonate sodique, bien qu'elle occasionne toujours quelques frais et que le schlamm soit ainsi augmenté. La purification est beaucoup plus simple et aussi moins coûteuse avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium, puisqu'en tout cas on doit introduire ces combinaisons dans l'eau salée et que plus tard on les récupère. Mais dans ce cas, en se servant de vases ouverts, il se produit des pertes d'ammoniaque et l'on doit par suite avoir recours à des vases clos, qui sont plus coûteux que les simples bassins ouverts. Mais, malgré cela, l'épuration par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium offre de si grands avantages qu'aujourd'hui, dans toutes les fabriques bien installées, on n'emploie plus que ce procédé.

Du reste, on n'est pas toujours complètement libre relativement au choix des agents d'épuration, notamment lorsqu'on est

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1891, p. 1470.

[2] Le procédé indiqué par Wigg, de Liverpool (Brevet anglais n° 3125; voy. aussi R. Wagner, *Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1882, p. 13), qui consiste à précipiter la magnésie par l'arséniate de soude, ne doit être mentionné que comme une curiosité.

Digitized by Google

obligé de se conformer aux ordonnances du fisc pour la dénaturation du sel. On exige quelquefois que l'eau salée soit aussi dénaturée, et cela avec une dose de carbonate sodique ou d'ammoniac si élevée que dans ce cas on préfère ce dernier, que plus tard on récupère, tandis que le carbonate de sodium serait en majeure partie perdu. Une quantité suffisante d'ammoniac et de carbonate d'ammonium précipite complètement la magnésie. Pour introduire ces combinaisons ammoniacales dans l'eau salée, le mieux est d'employer une partie de celle-ci pour le lavage des gaz chargés de carbonate d'ammonium sortant du four à calciner et ensuite de la réunir à l'autre eau salée. Si c'est nécessaire, on ajoute encore un peu de la saumure ammoniacale faite, afin d'obtenir la teneur en ammoniac prescrite.

Le schlamm qui se dépose lors de l'épuration est lavé avec soin, afin d'éviter toute perte d'ammoniac, ou bien il est introduit dans l'appareil distillatoire et ainsi dépouillé de son ammoniac. Lorsqu'on n'a pas d'eau salée naturelle, mais qu'on ne dispose que de sel solide, il est avantageux de combiner l'épuration avec la dissolution du sel. On ajoute, à l'eau employée pour la dissolution, de l'ammoniaque, ou on prend pour cela de l'eau ayant servi pour le lavage des gaz du four à calciner. Au lieu d'eau, on emploie aussi de l'eau salée faible, lorsqu'on en a à sa disposition.

Vases pour la dissolution du sel. — Cependant, dans certaines circonstances, on prépare d'abord une eau salée artificielle par dissolution de sel gemme sans épuration simultanée. Dans ce cas, on se sert de caisses simples ouvertes qui sont remplies de sel ; à travers ces caisses, disposées en séries, on fait passer la dissolution et de la dernière s'écoule l'eau salée concentrée. Ce mode de lixiviation est analogue au système de SHANK [1], qui est employé pour dissoudre la soude brute dans la fabrication de la soude Leblanc. Le mieux est de se servir de caisses en bois. Les salines qui possèdent des puits dans le sel gemme dissolvent

[1] Le procédé est plutôt dû au physicien allemand BUFF.

Digitized by Google

leur sel de cette manière, afin de préparer l'eau salée qui doit être évaporée. De pareils dispositifs sont quelquefois établis dans

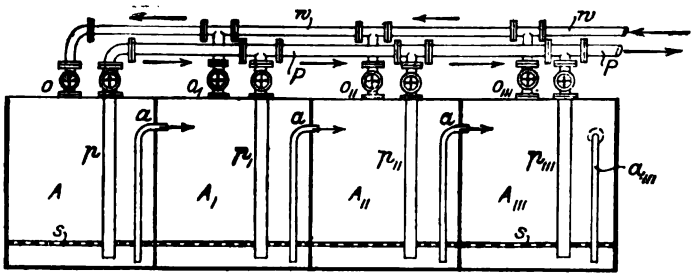


Fig. 15. — Caisse pour la préparation de la saumure vierge; coupe verticale.

le puits; l'eau salée concentrée clarifiée est ensuite élevée au jour au moyen de pompes.

Si l'on emploie pour la dissolution du sel des liquides ammoniacaux, on se sert, comme on l'a déjà dit, de vases clos, qui sont alors en fer.

Les figures 15 et 16 représentent une caisse en fer comprenant quatre compartiments A-A'''. Elle est munie du double fond

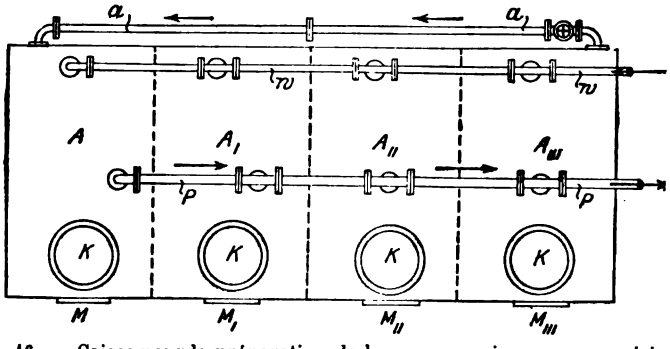


Fig. 16. — Caisse pour la préparation de la saumure vierge; vue supérieure.

perforé S, sur lequel repose le sel. Au moyen du conduit *n* et des soupapes *o-o'''*, on peut faire arriver de l'eau ou de la saumure faible dans chacun des compartiments. *a-a'''* sont les tubes de trop-plein, par lesquels l'eau salée est amenée d'un compartiment dans l'autre. Le conduit P, relié à une pompe, sert, à l'aide des

Digitized by Google

quatre branches p-p'''_1 à retirer de la caisse l'eau salée faite. Comme on le voit, chacun des quatre compartiments peut fonctionner comme premier, second, troisième et quatrième, mais

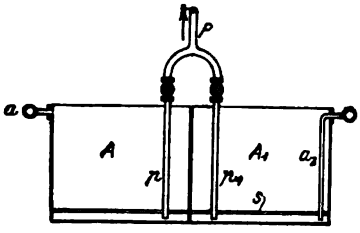


Fig. 17. — Autre disposition de caisse pour la préparation de la saumure vierge ; coupe verticale.

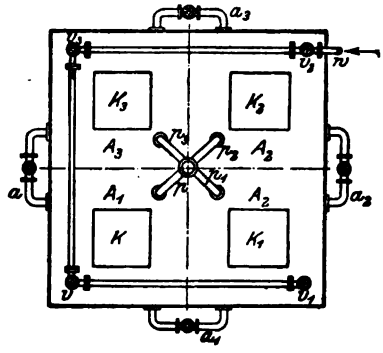


Fig. 18. — Autre disposition de caisse pour la préparation de la saumure vierge ; vue supérieure.

cependant seulement suivant une direction déterminée, c'est-à-dire dans l'ordre A, A', A'', A'''. Si, par exemple, l'eau arrive en A, elle pénètre le sel de haut en bas, descend par le double-fond pour s'écouler par le tube a dans A_1, d'où, passant également par le double fond, elle se rend par a_1 en A''. Ici, se renouvelle le même jeu et la solution passe dans le dernier compartiment A''', pour y être aspirée par le conduit p''', communiquant avec la pompe. K-K sont des ouvertures à clapets, par lesquelles le sel peut être chargé dans la caisse; M-M''' sont des trous d'homme permettant de retirer le dépôt qui s'accumule sur le double fond S. Une autre forme de caisse pour la dissolution du sel est représentée par les figures 17 et 18. Il est facile de comprendre sa disposition d'après la description du vase précédent. Les lettres indiquent les mêmes parties que dans les figures 15 et 16.

Dimensions des vases. — L'appareil pour la dissolution du sel, pour une production de 10000 kg. de soude, doit, avec la forme représentée par les figures 15 et 16, avoir les dimensions suivantes : longueur 8 m., largeur 3 m., hauteur totale 1,20 m., et du fond proprement dit au fond perforé 200 mm. La capacité

Digitized by Google

du vase s'élève alors, au-dessus du double fond, à $8 \times 3 \times 1 = 24$ m³. Si cet espace est rempli aux 2/3 avec du sel et si on compte que 1 m³ de sel pèse 1100 kg., la caisse contient $16 \times 1100 = 17600$ kg. de sel, ce qui fait pour chaque compartiment 4400 kg. Pour préparer 10000 kg. de soude, il faut en nombre rond 65 m³ de solution de sel saturée, contenant approximativement 20000 kg. de sel. Il faut donc produire en une heure 2700 litres de saumure ou par minute 45 litres. Il doit se dissoudre par heure 840 kg. de sel, soit par minute 14 kg. Ce rendement peut être facilement fourni par un vase ayant les dimensions que l'on vient d'indiquer, même si un compartiment est isolé pour être consacré à l'épuration et si trois sont employés à la dissolution. Si l'on admet que dans le vase tout entier il se trouve, outre le sel, en nombre rond 15 m³ de solution, le calcul montre que l'eau y arrivant peut rester en contact avec le sel pendant 5 à 6 heures, avant sa sortie de l'appareil.

Les dimensions de l'appareil à dissolution représenté par les figures 17 et 18 devraient être égales à $5 \times 5 \times 1,5$ m., pour avoir une capacité totale de 30 m³ et de 25 m³ au-dessus du fond perforé.

Ces indications sont données dans l'hypothèse que l'on a à sa disposition du sel gemme de bonne qualité. Mais avec du sel impur, notamment lorsqu'il contient beaucoup de sels alcalino-terreux, comme, par exemple, le sel provenant de la mer, les vases à dissolution doivent avoir de plus grandes dimensions.

Saturation de la saumure par l'ammoniac

Lorsque, d'après une des méthodes qui viennent d'être décrites, on a préparé une saumure concentrée purifiée avec une faible teneur en ammoniac, il faut pour le traitement ultérieur la saturer suffisamment par l'ammoniac. Cette opération est pratiquée dans des appareils de constructions différentes, qui vont être décrits dans les pages suivantes.

Nous allons d'abord donner quelques explications nécessaires. L'ammoniac est absorbé avec avidité par une solution froide

Digitized by Google

de sel, absorption durant laquelle il est mis en liberté une grande quantité de chaleur, par suite de la condensation du gaz et de la transformation de AzH^3 en AzH^4OH. Si les vapeurs ammoniacales introduites dans l'eau salée ne sont pas bien desséchées dans les réfrigérants qui sont en communication avec la distillation, le dégagement de chaleur dans les appareils à absorber l'ammoniac est encore augmenté par la condensation de la vapeur d'eau.

L'eau salée s'échauffe fortement en absorbant l'ammoniac et sa température, en y faisant passer beaucoup d'ammoniac, lorsqu'il s'agit par conséquent de solutions à 6-8 p. 100 AzH^3, s'élèverait si haut qu'une grande partie de l'ammoniac ne se condenserait pas du tout, mais se revolatiserait directement. La saumure s'échauffe, parce qu'il vient de la distillation avec l'ammoniac une quantité plus ou moins grande d'acide carbonique, qui, dans l'eau salée, se combine avec une partie de l'ammoniac, en donnant naissance à du carbonate d'ammonium. Il est ainsi mis également en liberté une grande quantité de chaleur. Nous donnons plus loin des calculs se rapportant à la quantité de chaleur qui devient libre. Pour éliminer cette chaleur, les appareils, dans lesquels a lieu la saturation de l'eau salée par l'ammoniac, doivent être munis de dispositifs de réfrigération suffisants.

Lorsque du gaz ammoniac complètement sec est absorbé par une solution de sel, le volume de celle-ci augmente et il se précipite du chlorure de sodium, parce que ce dernier est moins soluble dans une solution aqueuse d'ammoniac que dans l'eau pure. Pour cette raison, on ne doit pas faire passer dans l'eau salée concentrée du gaz ammoniac complètement sec, parce que autrement il se formerait facilement des dépôts de sel dans les appareils employés, notamment sur les tamis des colonnes, lorsqu'on se sert de ces dispositifs, et dans les tuyaux des réfrigérants. C'est à cause de cela que, le plus souvent, dans la pratique, on ne se donne pas la peine de dessécher complètement l'ammoniac ; la saumure est alors en général diluée par l'eau entraînée, de sorte qu'elle peut retenir en dissolution tout le sel correspondant à la teneur en ammoniac qu'elle doit avoir. Il n'est pas bien facile dans la pratique de donner au gaz ammo-

Digitized by Google

niac exactement la teneur en humidité qui convient pour que la saumure ammoniacale produite reste complètement saturée de sel, si désirable que cela puisse être, même pour les fabriques qui sont en possession d'eau salée concentrée peu coûteuse, mais qui sont obligées de payer le sel solide relativement cher. La meilleure manière de procéder pour ces fabriques c'est de dessécher le gaz ammoniac suffisamment pour que l'eau salée ne soit que faiblement diluée; celle-ci est ensuite resaturée de sel. Si l'on ne veut pas employer du tout de sel solide, on devra faire passer dans la saumure concentrée le gaz ammoniac presque complètement desséché; on obtiendra dans ce cas, comme produit secondaire, le sel solide, qui se précipitera pendant le traitement par l'ammoniac.

Autrefois, beaucoup de fabriques n'attachaient que peu d'importance à ce que la saumure ammoniacale fût complètement saturée de sel. On devrait aujourd'hui généralement penser autrement; cependant, on peut encore constater dans l'une ou dans l'autre fabrique que la saumure ammoniacale n'est pas saturée de sel, mais qu'il lui manque encore quelques unités pour cent de chlorure de sodium pour que la saturation soit complète. Cette manière de procéder ne peut pas être considérée comme convenable; on devrait, en général, ne traiter que des solutions tout à fait concentrées. Des saumures ammoniacales étendues ne devraient être envoyées à la carbonatation que lorsque du sel solide est encore ajouté pendant cette opération. (Voyez Chap. III.)

La plupart des fabriques préparent aussi d'abord une saumure ammoniacale, qui peut recevoir encore plusieurs unités pour cent de sel. La solution s'écoulant des appareils à saturation est alors renforcée avec du chlorure de sodium dans des vases particuliers et ce n'est qu'après qu'elle arrive dans les réservoirs, desquels elle est pompée dans les appareils à carbonatation.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que l'on peut procéder de façons très différentes; on peut imaginer de nombreuses combinaisons, suivant que l'on purifie d'abord l'eau salée et qu'ensuite on la sature d'ammoniac, ou bien que l'on effectue l'épuration

Digitized by Google

et la saturation en même temps dans un même appareil. D'autres modifications résultent de ce que la saumure ammoniacale faite est ou n'est pas encore plus saturée de sel ; en outre, par le traitement du sel solide seul ou en combinaison avec de l'eau salée faible, le procédé est encore modifié dans son application.

Nous allons décrire les appareils employés dans les différentes manières de procéder, en nous appuyant sur des exemples empruntés à la pratique, afin de mieux faire comprendre la marche des opérations.

Appareils de Solvay. — Les figures 19, 20 et 21 représentent les appareils que Solvay, d'après le brevet allemand n° 1733, du

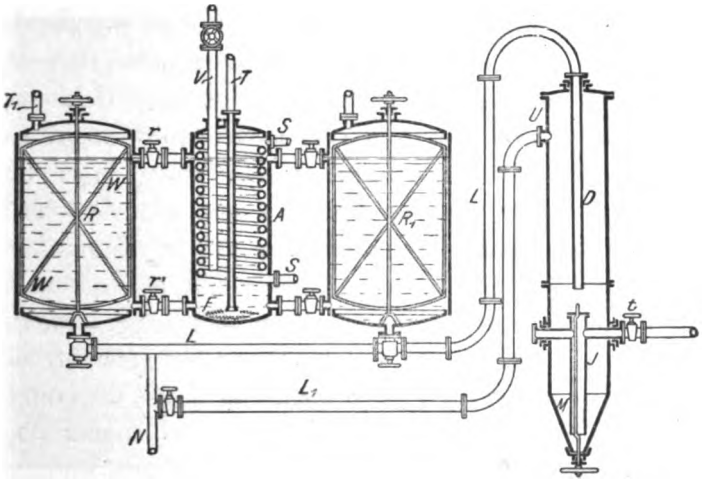


Fig. 19. — Appareil de Solvay pour la préparation de la saumure ammoniacale.

27 novembre 1877, voulait employer pour la préparation de la saumure ammoniacale. L'épuration de l'eau salée doit y être pratiquée en même temps que la saturation par l'ammoniac, en une seule opération. La saumure à saturer par l'ammoniac est contenue dans un des vases R ou R_1. A est l'appareil pour dissoudre l'ammoniac (le dissolveur). Si, par exemple, on veut saturer par l'ammoniac la saumure contenue dans le vase R, on met ce dernier en communication avec A, en ouvrant les

Digitized by Google

robinets r et r_1. De la distillation, le gaz ammoniac arrive par le tube T dans le dissolveur A ; le tube T débouche au-dessous du double fond perforé F. Il se produit un courant dans l'appareil,

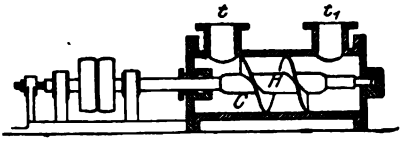


Fig. 20. — Agitateur mécanique.

de sorte qu'au bout de quelque temps tout le liquide passe du vase R en A et absorbe l'ammoniac. T_1 est un tube pour la sortie des gaz chargés d'ammoniac, qui se dégagent pendant l'opération et sont recueillis dans un vase laveur. Le mouvement nécessaire du liquide est produit aussi bien par l'absorption du gaz ammoniac que par l'agitateur W. Lorsque ce dernier est arrêté, il se forme un précipité sur le fond du vase. On peut produire la circulation indispensable au moyen du dispositif représenté par la figure 20, en mettant en mouvement la vis H, qui se meut avec une vitesse de plusieurs centaines de tours par minute dans le cylindre C, celui-ci étant mis en communication, par les tubulures t et t_1, avec l'appareil à absorption de la figure 19 et les vases contenant l'eau salée. Le serpentin S (fig. 19) dans lequel circule de l'eau froide sert pour refroidir le liquide. L'eau salée est ensuite amenée au degré de saturation nécessaire. V est un tube par lequel, pendant l'opération, est introduit du sel purifié dans l'appareil à absorption. L'introduction et le dosage du sel sont réglés au moyen d'une roue à compartiments et la dissolution est favorisée par le mouvement du liquide.

Avec le dispositif qui vient d'être décrit, il est nécessaire, pour le dosage exact de l'ammoniac, que les robinets ou les soupapes soient fermés aussitôt que le contenu de l'un des vases R ou R_1 est saturé d'ammoniac, afin de pouvoir continuer la saturation dans l'autre. L'opération du dosage de l'ammoniac peut aussi être effectuée automatiquement, dans lequel cas la construction de l'appareil est basée sur l'augmentation de volume

Digitized by Google

de la saumure. Un appareil de ce genre est décrit avec détails dans le brevet. Lorsque l'eau salée est saturée d'ammoniac dans l'un ou dans l'autre des vases R ou R_1 et que les précipités se sont déposés, le dépôt encore liquide est évacué par le tuyau L dans le décanteur D. Le liquide clarifié ressort par la tubulure U. Le précipité est détaché du fond infundibuliforme par l'action du racloir M, il monte dans le tube J et il est évacué par le robinet *t*, pour être ultérieurement dépouillé de son ammoniac dans un appareil distillatoire. Du vase R, ou de l'appareil mesureur automatique, la solution ammoniacale peut être refoulée dans le décanteur D et de là, par le tuyau L_1, dans le filtre B (fig. 21), ou bien on peut simplement diriger le liquide inférieur dans le décanteur et le liquide supérieur, par le tube N, dans le filtre. La clarification achevée, il est toujours convenable de filtrer le liquide ammoniacal à travers un tissu serré et sous une pression de plusieurs atmosphères, afin d'éliminer les particules les plus fines qu'il tient en suspension.

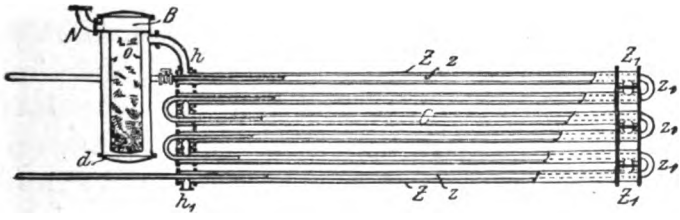


Fig. 21. — Appareil pour filtrer et refroidir la saumure ammoniacale.

La figure 21 représente un filtre cylindrique B, dont on peut s'imaginer le tube N relié au tube N dans la figure 19. A l'intérieur de ce filtre *b* se trouve un sac placé dans un second cylindre perforé O ; ce sac est enlevé et remplacé par un autre dès qu'il est plein de dépôt. Du filtre, le liquide ammoniacal passe dans le réfrigérant C. Celui-ci consiste en deux tubes serpentins placés l'un dans l'autre. On peut faire circuler l'eau de réfrigération aussi bien par le tube intérieur, que dans l'espace intertubulaire.

Dans le cas représenté par la figure 21, le liquide ammoniacal entre par la tubulure *h* et sort par la tubulure h_1, après avoir par-

Digitized by Google

couru tout l'espace intertubulaire, tandis que l'eau de réfrigération circule dans le tube en fer ou en plomb z. On voit que les coudes z_1 servent à réunir entre eux les tubes intérieurs z, ce que font pour les tubes extérieurs Z les pièces Z_1, en forme de T.

J'ignore si Solvay, s'est réellement servi pendant longtemps dans la pratique ou se sert encore des appareils qui viennent d'être décrits. Leur construction est ingénieusement conçue et jusque dans les moindres détails tout est parfaitement agencé. Cependant, le dispositif en lui-même semble très compliqué et pour cette raison je serais tenté de croire qu'actuellement il n'est plus en usage avec toutes ses parties. Je pense notamment que l'appareil mesureur automatique n'est plus employé ; il devait avoir été établi d'une façon très défectueuse. De même, je doute que la filtration de l'eau salée ait lieu de la façon qui a été décrite. Avec la grande production des fabriques de Solvay, un pareil sac filtrant serait beaucoup trop petit. L'introduction du sac dans le cylindre et son extraction de ce dernier semblent bien compliquées, tout comme aussi la vidange du dépôt. Comme dans le dispositif figuré plus haut, le dépôt ne peut pas être lavé sur le filtre, il se serait aussi produit lors de l'enlèvement du sac filtrant des pertes d'ammoniaque [1].

Le dessin ne permet pas de se rendre compte des dimensions de l'appareil ; on ne peut pas savoir d'après la description pour quelle production l'appareil peut être construit. Il semble, autant qu'on puisse en juger, que l'absorption de l'ammoniac ne doit pas avoir lieu d'une façon rationnelle. En outre, on pourrait économiser la force nécessaire pour actionner les agitateurs, parce que les gaz ammoniacaux peuvent produire dans le liquide une agitation suffisante.

Il faut bien reconnaître que le principe de l'obtention en *une seule* opération d'une saumure ammoniacale pure, clarifiée et saturée de sel est réalisée de la façon la plus parfaite. Le dessin n'est certainement qu'un schéma de ce principe, tandis que Solvay l'a

[1] Lunge (*loc. cit.*) pense aussi que ces appareils n'ont pas été conservés.

Digitized by Google

dans la pratique appliqué un peu autrement et probablement d'une façon plus simple.

Absorbeur à ammoniac de Fassbender. — FASSBENDER [1] a décrit différents appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Pour la préparation de la saumure ammoniacale, il met l'eau salée purifiée et concentrée en contact avec de l'ammoniac dans un appareil désigné sous le nom d'*absorbeur à ammoniac.*

L'absorbeur dans lequel a lieu l'absorption du gaz ammoniac est représenté par les figures 22 et 23 ; il est construit en fer doux, dans la forme d'une colonne. Afin d'éliminer partiellement la chaleur mise en liberté par l'absorption de l'ammoniac, la partie inférieure de l'appareil est entourée d'une enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide, y entrant par *p* et en sortant par *q* (fig. 23). Le gaz ammoniac pénètre par *a* dans l'appareil ; les gaz non absorbés en sortent par *b* ; *x* est la tubulure pour l'introduction de l'eau salée (préalablement purifiée) et *y* la tubulure de sortie. *z* sert pour vider le compartiment inférieur. Chaque compartiment de l'appareil est muni d'un trou d'homme *o*, et trois robinets permettant de reconnaître le niveau intérieur et de prélever des échantillons de la solution afin de les essayer. Ces robinets ne sont pas figurés dans le dessin. Le compartiment supérieur est pourvu du manomètre *v* et d'une tubulure à eau *w*.

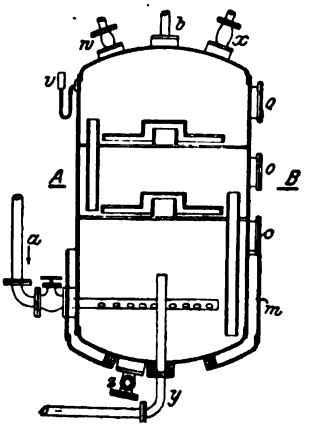


Fig. 22. — Absorbeur à ammoniac de Fassbender pour la saturation de la saumure par l'ammoniac ; coupe verticale.

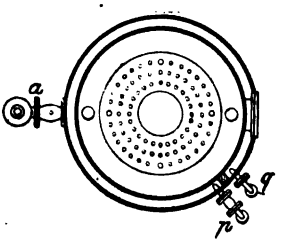


Fig. 23. — Absorbeur à ammoniac de Fassbender ; coupe horizontale suivant AB (fig. 22).

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie.*, 1893, pp. 139, 165, 224 et 256.

Digitized by Google

Une pompe à air aspire, par la tubulure *b*, les gaz non absorbés et les refoule dans un appareil laveur, qui lave en même temps les gaz venant de la précipitation du bicarbonate. Après ce lavage, les gaz traversent encore un réservoir rempli d'acide et se dégagent ensuite dans l'atmosphère.

Au sortir de l'absorbeur, la saumure ammoniacale est faite. Elle n'est pas ultérieurement saturée de sel, parce que le gaz ammoniac arrive dans la saumure suffisamment desséché.

Absorbeur à ammoniac simple. — La figure 24 représente un appareil à saturation très simple, qui a trouvé emploi dans la pratique.

C'est un vase formé de quatre tronçons annulaires et renfermant le serpentin refrigérant Sch; les circonvolutions de ce dernier peuvent être plus nombreuses qu'il n'est indiqué dans le dessin.

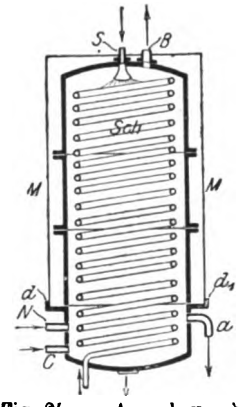


Fig. 24. — Absorbeur à ammoniac simple.

N est l'entrée pour les gaz ammoniacaux, *C* celle pour les gaz chargés d'acide carbonique et en *a* se trouve le tube d'écoulement de la solution ammoniacale saturée. Comme ce tube est à 50-100 cm. au-dessus du fond, il y a toujours dans la partie inférieure une hauteur de liquide correspondante.

L'eau salée pénètre par la pomme d'arrosoir S et elle est de cette façon bien répartie au-dessus du serpentin réfrigérant, sur lequel elle ruisselle. Les gaz non absorbés se dégagent par le tube B. Sur les collets d-d_1 du deuxième tronçon à partir du bas de l'appareil, est vissée une enveloppe en tôle M ; il est ainsi formé entre cette enveloppe et la paroi du vase un espace, qui est rempli d'eau froide.

Un pareil réfrigérant ne doit pas avoir de trop grandes dimensions ; dans le cas où cela est nécessaire, on établit deux ou trois rérigérants les uns derrière les autres, de façon que les gaz les traversent successivement. On peut alors relier entre eux les tubes d'écoulement de la saumure.

Digitized by Google

Si c'est nécessaire, la saumure sortant des appareils passe encore à travers un réfrigérant particulier et s'écoule ensuite dans des chaudières remplies de sel, afin de la resaturer complètement de chlorure de sodium. Le traitement ultérieur de la saumure a lieu exactement comme il est dit plus loin (p. 100).

Dans un semblable appareil, on peut effectuer l'épuration de la saumure en même temps que sa saturation par l'ammoniac. Cependant, il est alors plus convenable de donner au fond inférieur du réfrigérant une forme conique, afin que le schlamm qui prend naissance puisse être évacué plus facilement. On écoule ce dernier dans les vases où arrive l'eau salée, pour se saturer de sel. De ces vases, le schlamm est éliminé périodiquement avec celui qui provient de la dissolution du sel solide.

L'appareil qui vient d'être décrit a bien donné des résultats satisfaisants dans une petite fabrique, mais il est d'une construction assez primitive ; on se servira généralement d'appareils plus parfaits, comme ceux que nous allons décrire.

Dans la description relative à la figure 24, il est dit qu'indépendamment des gaz ammoniacaux on doit introduire aussi dans l'appareil à saturation des gaz contenant de l'acide carbonique. Cela a bien eu lieu dans quelques fabriques, et je le considère aussi, dans certaines circonstances, comme très pratique. On doit le recommander notamment, lorsque des gaz chargés d'acide carbonique ne sont pas utilisés exactement dans les appareils servant à la précipitation du bicarbonate. Si les gaz se dégageant des appareils à précipitation contiennent encore plusieurs unités pour cent d'acide carbonique (5-10 p. 100), il se produit encore une bonne absorption dans les saturateurs à ammoniac. Cependant, il vaut mieux dans ce cas de ne pas prendre des appareils à saturation par l'ammoniac aussi simples que celui de la figure 24, mais de véritables appareils à colonne ; cela est aussi important pour l'absorption de l'ammoniac. L'appareil de Fassbender (fig. 22 et 23) est également une petite colonne.

Lorsque les gaz chargés d'acide carbonique sont introduits dans la colonne à saturation par le gaz ammoniac en même temps que celui-ci, la colonne doit être plus grande que dans le cas contraire ;

Digitized by Google

la réfrigération doit aussi être plus intense, parce que de la chaleur est mise en liberté par l'absorption de l'acide carbonique. L'installation est alors plus coûteuse, mais il ne faut pas oublier qu'aussi cette manière de procéder décharge la précipitation du bicarbonate.

Appareil à colonne pour la saturation de la saumure par le gaz ammoniac. — La colonne représentée par la figure 25 se compose de huit tronçons absorbeurs, plus le tronçon formant le fond, le tronçon formant le couvercle et deux tronçons réfrigérants K et K_1. La saumure pénètre par la tubulure S, elle s'étale sur les tamis *s*, *s*... et, passant par les tubes de trop-plein *ü*, *ü*..., elle s'écoule vers la partie inférieure de l'appareil. Les vapeurs ammoniacales provenant de la distillation entrent dans la colonne par le tube N débouchant au bas de celle-ci, tandis que les gaz chargés d'acide carbonique venant de l'absorption sont introduits par le tube C, tous les gaz montent vers le haut de l'appareil par les ouvertures ménagées dans le milieu de chaque tronçon ; là ils rencontrent les chapiteaux H, qui se trouvent au-dessus et sont ainsi forcés de passer dans l'espace au-dessous des tamis, d'où ils se dégagent, finement divisés par les trous des tamis, à travers la saumure recouvrant ces derniers. Le même processus se répétant dans chaque tronçon, les gaz dans un état de division très grande traversent, par conséquent, un grand nombre de fois la saumure et sont ainsi

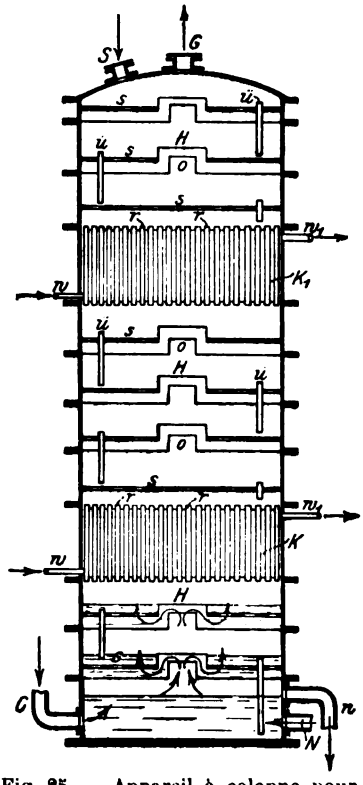


Fig. 25. — Appareil à colonne pour la saturation de la saumure par l'ammoniac.

Digitized by Google

naturellement très bien lavés. Les gaz sortent en G. Le dégagement de chaleur qui se produit dans l'eau salée par l'absorption des gaz est, comme on l'a déjà dit, assez considérable ; une bonne réfrigération est par suite nécessaire, et c'est pour l'obtenir que l'appareil est pourvu de deux tronçons réfrigérants K et K_1.

Ces derniers sont construits comme les dispositifs de chauffage des appareils à évaporer dans le vide employés dans les sucreries. Les tubes *r*, *r* ouverts aux deux extrémités sont fixés par celles-ci dans les trous de deux plaques perforées entre lesquelles ils sont placés, les joints entre les tubes et les plaques étant parfaitement hermétiques. Les gaz montent dans les tubes, tandis que l'eau salée descend sur leurs parois. La section des tubes doit naturellement être choisie de façon que les gaz et le liquide puissent passer l'un à côté de l'autre. Comme les tubes font au-dessus des plaques une saillie de quelques centimètres, il se trouve toujours sur les plaques une couche liquide avec cette hauteur, se renouvelant continuellement. Les plaques agissent, par conséquent, aussi comme surface réfrigérante. L'eau froide entre par *w* dans chaque tronçon réfrigérant et en sort par w_1.

La saumure ammoniacale sort de la colonne par le tuyau *n*.

C'est, on le comprend, dans les parties inférieures de la colonne qu'il se dégage le plus de chaleur, parce que c'est là que l'absorption a lieu avec le plus d'énergie. La vapeur d'eau y est complètement condensée et c'est aussi là qu'a surtout lieu la combinaison de l'acide carbonique et de l'ammoniac. C'est pour cela que le tronçon réfrigérant K est placé assez près du bas de la colonne. Cependant, les gaz non absorbés entraînent aussi avec eux vers le haut beaucoup de chaleur et alors réchaufferaient encore la solution salée dans les tronçons supérieurs. Une nouvelle réfrigération doit donc être encore nécessaire, et c'est dans ce but qu'est établi vers le haut de la colonne le deuxième tronçon réfrigérant K_1. Dans les tronçons au-dessus de ce dernier, il n'y a plus qu'une très faible absorption et le dégagement de chaleur n'y est, par suite, que peu intense. Une nouvelle réfrigération n'est donc pas nécessaire. Lorsque la saumure est introduite dans l'appareil aussi froide que possible, les gaz se dégagent

Digitized by Google

avec une température qui ne dépasse que de très peu celle de l'eau salée. L'action des réfrigérants tubulaires est très efficace. Ils ont cependant un inconvénient : comme ils sont en fer doux, ils rouillent facilement.

On peut, à la place des réfrigérants tubulaires que l'on vient de décrire, employer aussi pour le refroidissement dans les colonnes des serpentins réfrigérants. Mais ces derniers prennent beaucoup plus de place que les réfrigérants tubulaires composés. Pour que le serpentin ait une action efficace, il faut qu'il plonge dans le liquide ou que ce dernier ruisselle sur ses parois. Cela est difficile à réaliser, lorsque le serpentin est formé de plusieurs circonvolutions superposées. Si les circonvolutions se trouvent dans le même plan, le serpentin peut bien, sa hauteur n'étant pas très grande, être entièrement couvert par le liquide, mais alors un pareil dispositif ne peut pas avoir beaucoup de circonvolutions. Alors pour obtenir la surface de réfrigération nécessaire, il faut placer un serpentin dans un certain nombre de tronçons de la colonne, si non dans tous. Mais chaque serpentin doit, dans ce cas, avoir pour l'entrée et la sortie de l'eau ses tubulures particulières ; ce serait alors une installation très compliquée ; en pareil cas, il faut mieux relier entre eux des serpentins isolés.

Réfrigérant de Cogswell pour colonnes. — Ce principe a été appliqué par Cogswell dans son réfrigérant breveté [1]. Suivant Lunge [2], ce dispositif est généralement en usage dans les fabriques de Solvay, mais seulement pour les colonnes servant à la précipitation du bicarbonate ; toutefois, il est évident que le système doit convenir aussi pour d'autres colonnes, s'il est pratique en lui-même. Les figures 26, 27, 28 et 29 représentent le système de Cogswell dans une colonne à précipitation de Solvay.

Les éléments des colonnes A sont pourvus de deux ouvertures rectangulaires placées vis-à-vis l'une de l'autre et qui sont fermées par les ajutages B. Ces derniers, parfaitement dressés en avant, sont munis en ce point d'un collet perforé, sur lequel est

[1] Brevet allemand, n° 41989, du 8 février 1887.
[2] *Handbuch der Sodaindustrie*, t. III, p. 53.

Digitized by Google

fixée une plaque C, également perforée sur le bord. Cette plaque C est pourvue dans sa partie moyenne de trous, dans lesquels sont fixés d'une façon convenable quelconque les tubes réfrigérants D traversant l'élément.

Les extrémités des tubes se trouvent dans des récipients, qui sont fermés du côté intérieur par la plaque C et du côté extérieur par les couvercles E ou E'. Les deux cloisons *b*, qui vont du couvercle E jusqu'à la plaque C, partagent le récipient en trois compartiments 1, 2 et 3, de façon qu'il se trouve dans chacun des compartiments extrêmes 1 et 3 deux extrémités de tubes et dans le compartiment moyen 2 quatre extrémités.

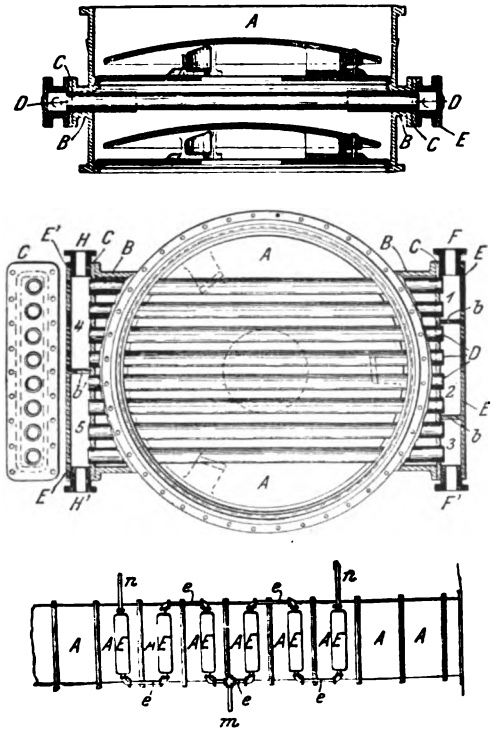


Fig. 26, 27 28 et 29. — Réfrigérant de Cogswell, établi dans une colonne à précipitation de Solvay.

De l'autre côté, le récipient n'est muni que d'une seule cloison *b'* dans son milieu, de sorte que dans chacun des deux com-

Digitized by Google

partiments 4 et 5, ainsi formés, il débouche quatre tubes. L'eau de réfrigération pénètre par la tubulure F dans le compartiment 1, elle coule, par les deux tubes D débouchant dans ce dernier, dans le compartiment 4, qui se trouve du côté opposé de l'élément, elle passe dans les deux tubes voisins D et arrive dans le compartiment 2, duquel elle coule par les deux autres tubes dans le compartiment 5, pour arriver finalement par les deux derniers tubes dans le compartiment 3. De ce dernier, elle s'écoule par la tubulure F^1 et un tube de raccord dans le dispositif de réfrigération de l'élément suivant. Lorsque l'eau de réfrigération a traversé plusieurs éléments, elle s'écoule au dehors.

Les compartiments 4 et 5 sont également pourvus de tubulures H ou H', qui peuvent aussi servir pour faire communiquer entre eux les réfrigérants des différents éléments. Les éléments eux-mêmes sont fixés les uns sur les autres comme cela a lieu ordinairement pour les colonnes de ce genre.

Dans le dispositif qui vient d'être décrit, les tubes D fonctionnent par paires, mais leur nombre, ainsi que la position des cloisons, peuvent aussi être établis de façon que le liquide réfrigérant ne circule que par un seul tube à la fois ou au contraire par plus de deux en même temps.

Avec le système de Cogswell, on obtient dans tous les cas une très bonne réfrigération et l'eau employée pour celle-ci est très bien utilisée, mais le dispositif est très compliqué; il faut une quantité considérable d'écrous et de joints étanches.

Réfrigérant de Schreib. — Il me semble que le même principe pourrait être appliqué plus simplement, par exemple, de la façon qui est représentée schématiquement par les figures 30 et 31. Dans ce dispositif, il y a dans chaque tronçon de la colonne un serpentin B, B_1, B_2..., formé de cinq circonvolutions environ et tous ces serpentins communiquent entre eux. En d'autres termes, à l'intérieur de la colonne, dans toute sa hauteur, se trouve une conduite tubulaire close, qui dans chaque tronçon, forme un serpentin enroulé en spirale. Lors du montage de la colonne, les communications des différents serpentins entre eux peuvent être

Digitized by Google

facilement établies au moyen d'écrous. Si l'on se sert de serpentins en plomb, on peut aussi les souder directement et, lorsqu'il est nécessaire de démonter la colonne, il est facile d'isoler les serpentins les uns des autres en coupant les tubes.

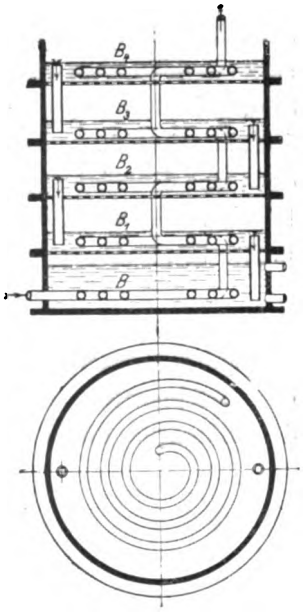


Fig. 30 et 31. — Réfrigérant de Schreib.

Il est évident que l'on peut aussi, au lieu d'un seul serpentin pour toute la colonne, en établir deux ou trois, par conséquent un serpentin pour 4 ou 5 tronçons. Ce sont les circonstances spéciales dans lesquelles on se trouve qui serviront de guide à ce sujet. La saumure ammoniacale n'est que rarement refroidie dans les vases à saturation au point que nécessite son traitement ultérieur. Ordinairement, la saumure est écoulée des appareils avec une température de 30 à 40°, quelquefois même de 50 à 60°. Alors on fait d'abord passer l'eau salée dans un réfrigérant, avant de l'envoyer dans les vases contenant du sel ou dans les réservoirs, ou bien on la refroidit dans ces derniers.

Réfrigérant à tubes. — Les figures 32 et 33 représentent un réfrigérant très simple, qui est basé sur le principe du contre-

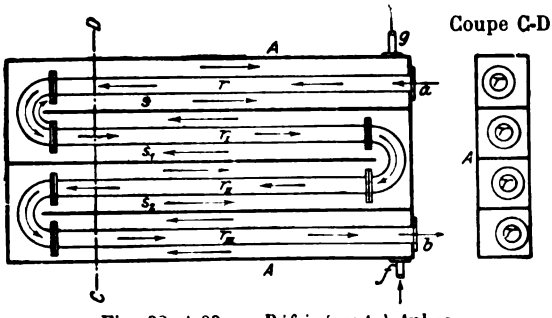


Fig. 32 et 33. — Réfrigérant à tubes.

Digitized by Google

courant, et a donné dans la pratique de bons résultats. La saumure à refroidir pénètre par *a*, elle circule dans les tubes *r*, r_1, r_{11}, r_{111}, établis dans la caisse A et elle sort en *b*. Les tubes *s*-s_3 sont complètement baignés par le courant de l'eau de réfrigération, qui entre en *f* et sort en *g*. Les cloisons *s*, s_1 et s_2, adaptées dans la caisse A, forcent l'eau à circuler autour des tubes *s*-s_3, dans une direction opposée au courant de l'eau salée. La conduite tubulaire *r* peut aussi être formée d'un tube à côtes, ce qui augmente la surface de réfrigération.

Dispositif pour saturer de sel la saumure ammoniacale. — Lorsque la saumure ammoniacale sort des appareils à saturation ou à réfrigération, elle doit en général être encore plus saturée de sel, comme on l'a déjà expliqué précédemment. On peut pour

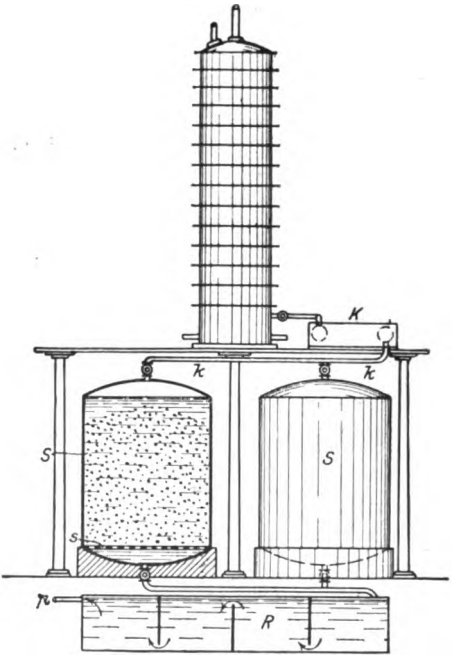


Fig. 34. — Dispositif pour saturer de sel la saumure ammoniacale.

cela se servir d'une chaudière tout à fait simple, comme celles qui sont représentées dans la figure 34. De la colonne, la sau-

Digitized by Google

mure s'écoule dans le réfrigérant K, et de là, par le conduit *k* dans la chaudière S remplie de sel. *s* est un double fond perforé, qui est recouvert d'une toile filtrante, afin de retenir les impuretés en suspension dans l'eau salée. De la chaudière S, la saumure filtrée passe dans le réservoir R. Comme le montre le dessin, ce réservoir est muni de trois cloisons verticales, laissant des passages libres alternativement en bas et en haut. L'eau salée est alors forcée, dans son passage à travers le réservoir, de suivre la direction indiquée par les flèches. Les substances en suspension, que l'eau salée peut encore contenir, sont ainsi séparées, et la saumure s'écoule parfaitement claire par le tuyau *p*.

On peut aussi, suivant les circonstances, supprimer complètement le réfrigérant derrière les appareils à saturation, en effectuant le refroidissement complémentaire de la saumure dans les chaudières à sel. On peut, à cet effet, placer dans ces dernières un serpentin réfrigérant ou faire ruisseler de l'eau froide extérieurement sur leurs parois. Avec les vases qui n'ont pas un trop grand diamètre, ce dernier mode de réfrigération est très efficace. C'est en somme le plus simple et le moins coûteux, seulement il a l'inconvénient de donner lieu à des projections d'eau et de dégager beaucoup de vapeurs humides dans les différents ateliers de la fabrique.

Dans la figure 34, le réservoir R peut être supprimé, si l'on prend les chaudières à sel d'une capacité telle qu'elles puissent servir en même temps de réservoirs pour la saumure ammoniacale. Si une chaudière doit être débarrassée de la saumure qu'elle renferme, le tuyau d'entrée de l'eau salée venant des appareils à saturation par l'ammoniac est fermé et la saumure en est retirée à l'aide d'une pompe ou refoulée par de l'air comprimé. On a recours à ce dernier moyen, notamment lorsque dans la carbonatation on emploie comme absorbeurs des vases simples. On peut alors donner à une des chaudières à sel une grandeur telle que son contenu en eau salée suffise toujours pour remplir un absorbeur.

Si lors de la préparation de la saumure ammoniacale on travaille de façon à obtenir l'eau salée suffisamment concentrée

Digitized by Google

pour ne pas être obligé d'effectuer encore une saturation complémentaire avec du sel, on écoulera la solution, des appareils à saturation par l'ammoniac, directement dans un réservoir, duquel elle devra être ensuite envoyée à l'aide d'une pompe dans les absorbeurs.

Clarification de la saumure ammoniacale. — Comme généralement la saumure ammoniacale doit encore être un peu clarifiée, il est convenable de construire le réservoir de façon qu'il puisse aussi servir comme appareil de clarification. La forme du réservoir R de la figure 34 est bien convenable pour obtenir une bonne clarification et elle permet aussi une clarification continue, mais le schlamm déposé est difficile à éliminer.

Une forme très pratique du bassin de clarification à fonctionnement continu et à élimination également continue du schlamm est représentée par la figure 35. Le principe de cet appareil est le même que celui qui a été appliqué par Solvay dans la construction représentée par la fig. 19 (p. 87), seulement le fonctionnement est différent. Divers appareils, qui ont été employés pour la clarification de l'eau, fonctionnent de la même manière, ainsi, par exemple, dans le procédé de Müller-Nahnsen, on opère d'une façon tout à fait analogue.

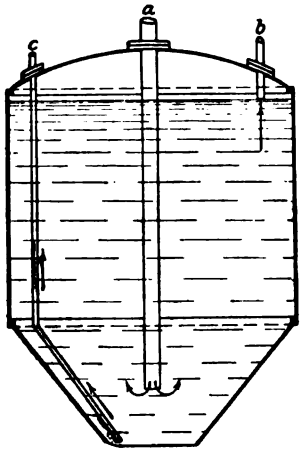


Fig. 35.— Bassin de clarification.

La saumure pénètre par le tube *a*. Pendant qu'elle s'élève lentement vers le haut — la vitesse doit être égale de 5 à 10 mm. par seconde — les particules en suspension ne sont pas entraînées avec elle et descendent peu à peu vers le fond du vase. La saumure clarifiée est soutirée par un tube *b*, tandis que le schlamm peut être continuellement éliminé de la chaudière par aspiration à l'aide d'une pompe. On n'a pas figuré dans le dessin l'indicateur de niveau et un tuyau par lequel l'air de la chaudière,

Digitized by Google

lors de l'introduction de l'eau salée, peut se dégager et se rendre dans un laveur. Il y a en outre une soupape par laquelle de l'air peut pénétrer dans la chaudière, lorsque l'eau salée ou le schlamm en sont retirés.

Préparation de la saumure ammoniacale par dissolution de sel dans une solution aqueuse d'ammoniac

Les appareils décrits jusqu'ici se rapportent au procédé de préparation d'une saumure ammoniacale par saturation d'eau salée au moyen d'ammoniac, procédé qui est désigné sous le n° 1 à la page 78. On peut également préparer d'abord une solution aqueuse d'ammoniac, qui est ultérieurement saturée de sel ; c'est ce qui, à la page citée, est indiqué comme deuxième procédé. On peut aussi employer dans ce procédé les appareils à saturation décrits précédemment, seulement au lieu de saumure on y introduit de l'eau. Mais alors il ne faut pas oublier que le volume de la solution ammoniacale produite est augmenté par la dissolution du sel et que par conséquent il ne faut pas écouler dans les appareils autant d'eau que s'il s'agissait de saumure.

La solution aqueuse d'ammoniac coule ensuite dans la chaudière à sel (fig. 34, p. 100). Dans ce procédé, on a naturellement besoin d'un plus grand nombre de chaudières à sel que lorsqu'on emploie de l'eau salée, mais on y fait l'économie du vase pour la dissolution du sel (fig. 15-16 ou 17-18, p. 82 et 83).

Comme lors de la préparation de la saumure ammoniacale de cette façon, tout le chlorure de sodium doit être dissous dans les chaudières à sel, on obtient dans celles-ci beaucoup de schlamm, et un nettoyage fréquent est alors nécessaire. Mais on a aussi un plus grand nombre de vases, de sorte que l'un d'eux peut toujours être mis hors de service, afin d'en évacuer le schlamm. Comme ce dernier est imprégné d'eau salée fortement ammoniacale, on le lave avec de l'eau avant de l'envoyer à la distillation. On pompe ensuite l'eau de lavage dans le saturateur à ammoniac.

Dans ce procédé, on n'a pas besoin de dessécher les vapeurs

Digitized by Google

ammoniacales sortant de la colonne ; on peut donc économiser un réfrigérant à reflux lors de la distillation. Le distillatum qui se condense forme une grande partie de l'eau qui dissout le sel. Toutefois, dans ce cas, il est nécessaire de produire un refroidissement énergique dans les saturateurs à ammoniac et par suite ceux-ci doivent avoir une plus grande surface de réfrigération, parce que la vapeur d'eau en se condensant abandonne beaucoup de chaleur. Mais, en somme, le refroidissement n'est pas, naturellement, plus intense que dans l'autre procédé. Avec cette modification on a l'avantage d'avoir des lessives de distillation plus concentrées qu'en opérant autrement. Dans certaines circonstances, cela est très avantageux. On économise aussi de la chaleur lors de la distillation, parce qu'il ne reflue pas autant de condensatum refroidi, qui doit être chauffé de nouveau.

Comme on l'a déjà dit précédemment, le procédé II n'est évidemment possible que lorsqu'on a du sel solide à sa disposition.

On peut discuter sur la question de savoir si, en pareil cas, ce procédé doit être employé ou si l'on doit choisir le procédé I. Les deux procédés sont pratiques et d'une application facile : avec le sel qui contient beaucoup d'impuretés insolubles, j'aurais recours au procédé I, mais autrement je suivrais toujours le procédé II. Dans ce dernier, les tamis de l'absorbeur à ammoniac, les conduits, etc. ne s'obstruent pas aussi facilement, ce qui constitue en faveur du procédé un très grand avantage. Lorsqu'on traite des eaux salées, qu'elles soient naturelles ou qu'elles aient été préparées artificiellement, il se produit très facilement une obstruction de l'absorbeur à ammoniac, notamment par suite du dépôt de sels magnésiens. Ce n'est qu'à l'aide d'une clarification prolongée et complète de la saumure que l'on peut en quelque sorte éviter cet inconvénient. Mais il faut alors de très grandes installations, qui sont aussi plus coûteuses.

Composition des solutions ammoniacales

On a exposé dans les pages précédentes la marche à suivre pour la préparation d'une solution salée ammoniacale ; il reste

Digitized by Google

maintenant à indiquer comment la solution doit être constituée. Ce point est de la plus grande importance et nous en parlerons avec tous les détails nécessaires dans le chapitre suivant. Nous ne donnerons ici que les indications suivantes. La solution se compose d'ammoniaque, de chlorure de sodium et d'eau. En modifiant les proportions respectives de chacun de ces éléments, on obtient un nombre infini de dissolutions. Il est très facile avec les appareils décrits de préparer des dissolutions de toutes compositions.

Lorsque du gaz ammoniac complètement sec est introduit dans une solution de chlorure de sodium, celle-ci se dilate et il se précipite du sel, comme cela a déjà été indiqué à la page 85. Dans une expérience [1] une solution concentrée de chlorure de sodium, qui contenait par litre 314 gr. NaCl, montra, après la saturation avec de l'ammoniac complètement sec, une augmentation de volume de 10 p. 100 environ, de sorte qu'un litre donna 1105 cm³. La solution obtenue renfermait par litre 271 gr. de chlorure de sodium avec 73,9 gr. d'ammoniac. Par conséquent, environ 14 gr. NaCl par litre de la solution primitive s'étaient précipités.

Afin d'être fixé sur la manière dont se comporte le chlorure de sodium au point de vue de sa solubilité dans les solutions aqueuses d'ammoniac, j'ai dressé la table suivante, en me basant sur

AzH^3 pour 100	$NaCl$ pour 100	AzH^3 pour 100	$NaCl$ pour cent
3,5	29,5	8,0	26,8
4,0	29,2	8,5	26,4
4,5	28,9	9,0	26,1
5,0	28,6	9,5	25,7
5,5	28,3	10,0	25,4
6,0	28,0	10,5	25,1
6,5	27,7	11,0	24,8
7,0	27,4	11,5	24,4
7,5	27,1	12,0	24,1

différentes déterminations [2]. Toutefois, je ne saurais prétendre

[1] *Chemiker-Zeitung*, t. XIV, p. 491, 1890.
[2] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888.

Digitized by Google

que cette table offre une exactitude absolument scientifique. A cause de la volatilité de l'ammoniac, de pareilles déterminations ne peuvent être exactes que si elles sont effectuées avec des précautions toutes particulières ; il faut pour cela des appareils et des dispositions que je n'avais pas sous la main. La table est cependant tout à fait suffisante pour les usages techniques ; elle montre clairement l'influence qu'exerce l'ammoniac sur la solubilité du chlorure de sodium.

Les solutions auxquelles la table se rapporte sont des solutions complètement saturées de chlorure de sodium, par conséquent, qui en contiennent autant que le permet la teneur en ammoniac de la solution. Avec ces solutions saturées, il n'en est qu'une seule dans laquelle la proportion moléculaire de l'ammoniac et du chlorure de sodium puisse être comme 1 : 1 ; cette solution aurait une teneur de 7,8 p. 100 en ammoniac et de 26,8 p. 100 en chlorure de sodium. Les solutions dans lesquelles la quantité de l'ammoniac est supérieure à 7,8 p. 100, le contiennent en excès moléculaire par rapport au chlorure de sodium. Avec une plus faible teneur en ammoniac, le chlorure de sodium se trouve en plus grande quantité. Cela, comme on l'a dit, ne s'applique qu'aux solutions saturées. On peut naturellement préparer aussi des solutions de chlorure de sodium ammoniacales avec des proportions moléculaires d'ammoniac et de sel comme 1 : 1 ; mais alors ces solutions n'ont pas la teneur en sel qu'elles peuvent recevoir avec leur teneur en ammoniac, ce sont par conséquent des solutions diluées.

D'après les considérations qui précèdent, nous avons donc deux séries de saumures ammoniacales :

1° Saumures concentrées : ce sont celles qui contiennent autant de chlorure de sodium que leur teneur en ammoniac permet d'en absorber ;

2° Saumures diluées : ce sont celles qui renferment moins de chlorure de sodium qu'elles ne peuvent en dissoudre avec leur teneur en ammoniac.

Dans le chapitre suivant, nous nous étendrons sur la question de savoir quelle solution convient le mieux pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Digitized by Google

Dimensions des appareils pour une production journalière de 10000 kilogrammes

Pour la production de 10000 kg. de soude par 24 heures, les données numériques suivantes sont applicables à la préparation de la saumure ammoniacale. Nous admettons que l'on doit travailler avec l'absorbeur à colonne représenté par la figure 25 (p. 94).

Il doit, par 24 heures, passer à travers la colonne 70 m³ de saumure au maximum en nombre rond, c'est-à-dire 50 litres par minute.

Le diamètre de la colonne doit s'élever intérieurement à 2000 mm. ; l'aire d'un tronçon est alors égale à 3,14 m². Admettons que les tronçons absorbants soient au nombre de dix. Sur chaque tronçon il doit y avoir une couche liquide haute de 200 mm. ; il faut toutefois considérer qu'une partie de ce liquide est refoulée par les gaz ascendants, qui remplissent le liquide de bulles gazeuses. Le volume de ces gaz peut être égal à la moitié de celui du liquide ; il reste alors pour ce dernier une hauteur nette de 100 mm. On déduit de là que le contenu liquide d'un tronçon s'élève à 314 litres, d'où il faut retrancher le volume du tube central et du tube de trop plein, soit 38 litres. Il reste par conséquent, pour chaque tronçon, 276 litres et les dix tronçons de la colonne contiendraient donc ensemble 2760 litres. Sur les tamis, au-dessus des tronçons refroidisseurs, il y a peut-être un peu moins de solution, mais cette différence doit être compensée par le liquide contenu dans le tronçon formant le fond de la colonne. Dans un pareil calcul les résultats obtenus peuvent n'être qu'approximatifs ; cependant il faut toujours arrondir beaucoup. Comme par minute, d'après le calcul précédent, il doit couler dans la colonne 50 litres, il en résulte que le liquide doit y séjourner 55 minutes en nombre rond.

Dégagement de chaleur par l'absorption de l'ammoniac. — Les *quantités de chaleur* qui sont *mises en liberté* dans la colonne

Digitized by Google

par l'absorption du gaz se déduisent du calcul suivant. A la distillation arrivent pour être traitées (en vue de la production de 10000 kg. de soude par 24 heures) des lessives qui contiennent 3400 kg. d'ammoniac sous forme de beaucoup de chlorure et d'un peu de sulfate et en outre, en nombre rond, 1500 kg. d'ammoniac à l'état de carbonate.

Toutefois, la réaction :

$$NaCl + AzH^4HCO^3 = NaHCO^3 + AzH^4Cl$$

ne donne en nombre rond, pour 10000 kg. de soude, que 3200 kg. d'ammoniac à l'état de chlorure ; mais on doit en compter plus, parce qu'il se forme aussi des chlorures et des sulfates de l'ammonium aux dépens des impuretés de l'eau salée. Il faut encore compter le sulfate d'ammonium, qui est toujours ajouté, afin de combler les pertes d'ammoniac inévitables.

De la colonne de distillation, il arrive donc par 24 heures 4900 kg. d'ammoniac dans la colonne où a lieu l'absorption de ce gaz ; la colonne distillatoire fournit en outre de l'acide carbonique. Comme on l'a dit plus haut, les lessives soumises à la distillation contiennent en nombre rond 1500 kg. d'ammoniac sous forme de carbonate. Si l'on admet que ce dernier se compose en majeure partie de bicarbonate, cela donne en nombre rond 1900 kg. d'anhydride carbonique, qui de la colonne distillatoire arrivent en 24 heures dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac.

L'ammoniac et l'acide carbonique se dégagent de la colonne distillatoire à l'état de dissociation. La température à la partie supérieure de cette colonne [1] doit toujours être maintenue assez haute pour que dans cette partie et dans la conduite entre la colonne distillatoire et la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac, l'acide carbonique et l'ammoniac ne puissent pas se combiner. Comme le carbonate d'ammonium se forme à

[1] Nous ferons remarquer dès maintenant que dans la partie supérieure de la colonne distillatoire il y a un dispositif de réfrigération, qui est destiné à empêcher qu'il ne se dégage trop de vapeurs d'eau avec les gaz expulsés — ammoniac et acide carbonique. Voyez pour plus de détails à ce sujet dans le Chap. VI.

Digitized by Google

58°, la température doit s'élever à 60° au moins ; mais dans la pratique, on la maintient à 65° au moins. Elle s'élève même fréquemment à 70°. Les gaz pénètrent alors dans l'appareil à absorber l'ammoniac avec une température un peu plus basse. Un léger refroidissement se produit dans la conduite, entre la colonne distillatoire et la colonne à absorption.

On maintient la température à 65-70° [1], si l'on veut avoir des gaz aussi secs que possible, par conséquent si l'on travaille d'après le procédé I, dans lequel on traite une eau salée concentrée.

Lorsqu'on travaille avec du sel solide, on marche avec une température plus élevée dans la partie supérieure de la colonne distillatoire : il passe alors plus de vapeur d'eau.

Le refroidissement dans la partie supérieure de la colonne distillatoire ne peut jamais, on le comprend, être pratiquement assez efficace pour que les gaz — l'ammoniac et l'acide carbonique — puissent se dégager tout à fait sans mélange de vapeur d'eau. Cette dernière se condense dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac et y abandonne ainsi de la chaleur. Nous avons déjà fait remarquer précédemment que les gaz de la distillation ne doivent pas être introduits dans l'eau salée concentrée complètement desséchés, parce que autrement il se précipite du sel.

On n'a nulle part déterminé d'une façon tout à fait exacte à combien s'élevait la quantité d'eau passant à la distillation dans l'un ou dans l'autre procédé ; en tout cas, on ne possède que peu d'indications sur ce point [2]. On peut se baser, pour se rendre compte de la quantité de la vapeur, sur la dilution que l'eau salée subit dans l'absorption de l'ammoniac. Mais ce mode de détermination n'est pas exact, car de l'eau à l'état condensé est toujours entraînée mécaniquement.

[1] Fassbender (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893, p. 228) indique 60°. Cette température est si près du point auquel a lieu la formation du carbonate d'ammonium, que dans tous les cas il n'est pas pratiquement facile de s'y maintenir. Il est plus prudent de monter un peu plus haut.

[2] Fassbender (*loc. cit.*) indique que pour 10000 kg., 4 m³ de vapeurs d'eau pénètrent dans l'absorbeur à ammoniac.

Digitized by Google

D'après mes propres déterminations effectuées dans la pratique, lesquelles sont approximativement exactes, avec un refroidissement intense, par conséquent à 65-70° dans la colonne distillatoire, il passe toujours dans l'absorbeur à ammoniac environ 3000 litres de vapeur d'eau avec les gaz de la colonne ; à 80°, la quantité s'élèverait à 6000 litres environ. Ces nombres sont valables pour la production de 10000 kg. de soude en 24 heures.

Je dois cependant faire remarquer immédiatement que ces nombres ne sont pas applicables à tous les cas sans exception. Il n'est pas douteux que dans d'autres endroits avec d'autres appareils on n'obtienne d'autres résultats, malgré que l'on opère exactement à la même température. Le résultat est influencé surtout par la quantité de l'eau entraînée mécaniquement.

Dans le procédé II, si on laisse monter la température dans la partie supérieure de la colonne jusqu'à 90-100°, des quantités beaucoup plus grandes de vapeur d'eau sont entraînées de la distillation et se condensent dans l'absorbeur à ammoniac. La quantité de l'eau condensée peut alors s'élever à 1 m^3 et plus par heure, soit à 24 m^3 et plus pour 10000 kg. de soude ; en pareil cas, le refroidissement dans la colonne à absorption doit être beaucoup plus grand que dans le procédé I.

Dans notre exemple, le travail doit être dirigé de façon que les gaz se dégageant de la précipitation du bicarbonate pénètrent également dans l'absorbeur à ammoniac. Ces gaz entraînent avec eux de petites quantités d'ammoniac et en outre de l'anhydride carbonique. Une partie de ce dernier est absorbée dans l'absorbeur à ammoniac et il doit en être absorbé une quantité telle que tout l'ammoniac soit transformé en monocarbonate.

La quantité de 4900 kg. d'ammoniac indiquée précédemment exige, pour la formation de carbonate d'ammonium, 6350 kg. en nombre rond d'anhydride carbonique. Comme de cette quantité 3900 kg. (voy. p. 108) sont couverts par l'acide carbonique provenant de la colonne distillatoire, les gaz de la précipitation doivent encore fournir 2450 kg.

Nous devons mentionner ici qu'il ne se forme pas toujours que

Digitized by Google

du carbonate d'ammonium. Il se produit quelquefois aussi du bicarbonate et parfois il reste de l'ammoniaque libre dans la saumure sortant de l'appareil. L'opération ne peut pas être conduite avec une précision telle que les gaz pénètrent dans le dispositif d'une façon tout à fait régulière exactement avec la même intensité. On doit naturellement éviter la formation de beaucoup de bicarbonate d'ammonium, parce que, autrement lors du travail avec de la saumure concentrée, il se produirait une précipitation de bicarbonate de sodium dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac. Dans le procédé II, cette formation se produirait dans les vases à sel.

Il s'agit maintenant de calculer la quantité de chaleur qui est mise en liberté par l'absorption des gaz dans la colonne à absorption. Les processus qui se passent dans cet appareil sont assez compliqués. De la chaleur est mise en liberté par la dissolution des gaz dans le liquide — chaleur de dissolution — et aussi par la combinaison de l'acide carbonique et de l'ammoniac donnant naissance à du carbonate d'ammonium — chaleur de combinaison. Mais d'autre part, la dissolution du carbonate d'ammonium et celle du bicarbonate d'ammonium sont accompagnées d'une absorption de chaleur. Il n'existe à ce sujet aucunes observations ou déterminations exactes. Cependant, on ne commettra pas une grande erreur en ne calculant que la chaleur de dissolution pour l'ammoniac et l'acide carbonique et négligeant la chaleur de formation et la chaleur de dissolution du carbonate d'ammonium. Pour l'objet qui nous occupe, l'erreur ainsi produite n'est que peu importante par rapport à la différence qui résulte de l'admission de quantités différentes de la vapeur d'eau mélangée aux gaz de la distillation.

La chaleur de dissolution du gaz ammoniac est, d'après Favre et Silbermann [1], pour AzH^3 — 17 = 8,743, par conséquent 514,3 cal. pour 1 kg. AzH^3. Si le gaz ammoniac pénètre dans l'absorption avec la température de 70° et s'il y est refroidi

[1] Naumann, *Thermochemie*, Braunschweig, 1881, p. 344. D'après Thomsen, *ibid.*, p. 345, le nombre est = 8,435, d'après Berthelot (*Chemiker-Kalender*, 1904, p. 137) il est = 8,8.

Digitized by Google

à 40°, 1 kg. y abandonne $30 \times 0{,}531$[1] = en nombre rond 16 cal. En somme, il est donc mis en liberté par 1 kg. AzH^3 530 cal. en nombre rond.

La chaleur de dissolution de l'acide carbonique gazéiforme est, d'après Berthelot[2], pour CO^2 — 44 = 5,6, soit pour 1 kg. = 127 cal. 3900 kg. de l'acide carbonique total pénètrent avec une température de 70° et sont refroidis à 40° et il est par suite ainsi mis en liberté $30 \times 0{,}217$[3] = 6,5 cal. par chaque kg. Chaque kg. d'acide carbonique cède donc en totalité 127 + 6,5 = 134 cal. en nombre rond.

L'acide carbonique provenant de la précipitation du bicarbonate n'abandonne pas de chaleur sensible dans la colonne à absorption. Ici, il ne faut compter que la chaleur de dissolution avec 127 cal. pour 1 kg.

La vapeur d'eau, qui est condensée dans la colonne à absorption, cède en nombre rond 600 cal. par kg.

Le calcul de la somme de chaleur dégagée dans l'absorption de l'ammoniac donne donc :

4900 kg. AzH^3	à 533 cal.	=	2611700 cal.
3900 kg. CO^2	à 134 cal.	=	522600 »
2450 kg. CO^2	à 127 cal.	=	311150 »
5000 kg. H^2O en vapeur	à 600 cal.	=	3000000 »
	Total		6445450 cal.

Ce calcul, avec 5 m³[4] seulement de vapeur d'eau, se rapporte au procédé I, dans lequel on travaille avec de la saumure concentrée. On doit admettre que cette saumure pénètre dans la colonne à absorption avec une température moyenne de 20° au plus et qu'elle en sort avec 40°. Il est ainsi entraîné par litre $20 \times 1{,}0$[1] = 20 cal., soit pour une quantité de 65 m³ de sau-

[1] Poids spécifique de l'ammoniac. Naumann, *loc. cit.*, p. 77.

[2] Naumann, *loc. cit.*, p. 345.

[3] Chaleur spécifique de l'anhydride carbonique. Naumann, *loc. cit.*, p. 77.

[4] La chaleur spécifique de l'eau salée doit être comptée égale à 0,82. Comme 1 litre de l'eau salée a en nombre rond 1,2 de densité, il faut poser pour 1 litre la chaleur spécifique = 1,0.

Digitized by Google

mure [1] en 24 heures 1300000 cal. Cette quantité de chaleur doit être retranchée de la quantité calculée précédemment.

En outre, on peut compter que pour chaque mètre carré de surface de la colonne d'absorption, déduction faite des tronçons réfrigérants, il se perd en moyenne par refroidissement par l'air et rayonnement 300 cal. par heure. Avec 25 m² de surface, cela fait $25 \times 300 \times 24 = 180000$ cal. Cette quantité de chaleur ne charge pas non plus le refroidissement par l'eau et elle ne doit pas par suite être comptée. En somme, il y a donc à retrancher $1300000 + 180000 = 1480000$ cal. La quantité de chaleur à éliminer par refroidissement au moyen d'eau s'élève donc à :

$$\begin{array}{r} 6445450 \text{ cal.} \\ -\ 1480000 \quad » \\ \hline 4965450 \text{ cal.} \end{array}$$

Dimensions des dispositifs de réfrigération. — Il faut maintenant calculer la surface de réfrigération nécessaire. Le point le plus difficile dans ce calcul est la détermination de la grandeur du coefficient de transmission de la chaleur. La transmission de la chaleur dans l'eau de réfrigération doit avoir lieu à travers une paroi en fer d'un mélange de saumure ammoniacale avec de l'ammoniac, de l'acide carbonique et d'éléments de l'air. D'après Kauffer [2], le coefficient de transmission de la chaleur à travers des parois métalliques pour une différence de température de 1° s'élève en moyenne, pendant le chauffage maximum, par m² de surface de chauffe et par heure, de l'air chaud dans l'eau non bouillante à 12 calories et de l'eau dans l'eau à 200 calories. Il y a donc ici de très grandes différences, suivant que des gaz (on peut admettre pratiquement que le gaz ammoniac et l'acide carbonique à l'état gazeux se comportent comme l'air) ou un liquide sont en contact avec la surface réfrigérante. Comme le plus souvent, les surfaces de réfrigération sont baignées par un liquide,

[1] Le volume total de l'eau salée s'écoulant a été indiqué précédemment égal à 70 m³. Mais ici il faut retrancher 5 m³ pour l'eau condensée.

[2] *Ingenieur-Kalender*, 1904, Teil II, p. 74.

Digitized by Google

on peut admettre le coefficient de transmission de l'eau dans l'eau, c'est-à-dire 200 calories [1]. Si l'on prend ce nombre pour base et si l'on admet que la différence moyenne de température entre l'eau de réfrigération et le liquide s'élève à 20°, chaque m² de surface réfrigérante transmet 3000 calories par heure [2]. Si l'on a trouvé pour 24 heures 4965450 calories, cela fait en nombre rond 200000 calories par heure. Pour éliminer cette quantité de chaleur, il faut donc en nombre rond 70 m² de surface réfrigérante. Chaque tronçon réfrigérant de la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac contient 300 tubes de 65 mm. de diamètre extérieur. Les tubes du tronçon réfrigérant inférieur doivent avoir une longueur de 800 mm. et ceux du tronçon supérieur une longueur de 500 mm., ce qui fait en tout 390 m. de tubes. Comme 1 m. de ces tubes a une surface de 0,204 m², on a par suite une surface de réfrigération de $390 \times 0{,}204 = 79{,}6$ m². A ce chiffre, il faut encore ajouter les fonds des tronçons réfrigérants, dont toutefois environ un tiers de la surface est occupée par les tubes réfrigérants. Il reste alors pour chaque fond, avec un diamètre de 2000 mm., une surface de 2 m² en nombre rond. Comme les fonds inférieurs ne sont pas très actifs, on ne doit compter en tout pour les quatre fonds que 4 m² de surface réfrigérante. On a donc en totalité 84 m² en nombre rond de surface réfrigérante, au lieu des 70 m² trouvés nécessaires par le calcul précédent. Il y a donc un excès de 14 m².

En tout cas, un pareil excès n'est pas inutile; il sert de reserve, lorsqu'il vient à se produire des irrégularités. La température de l'eau salée ou de l'eau de réfrigération, par exemple, peut à certains jours être plus haute qu'il n'est admis. En outre, le travail ne marche pas toujours tout à fait uniformément. Par suite d'un afflux temporaire plus intense d'ammoniac, d'acide carbonique ou de vapeur d'eau, il peut arriver qu'au lieu des 200000 calories trouvées en moyenne, il soit entraîné pendant une heure peut-être 150000 calories et pendant l'autre 250000

[1] Fassbender, *loc. cit.*, établit aussi ses calculs avec ce coefficient.

[2] La température de l'eau sortant du réfrigérant reste encore de 5° au-dessous de la température de la saumure sortant de l'absorbeur.

Digitized by Google

calories [1]. Pour compenser de pareilles différences, qui s'élèvent à 25 p. 100 environ, un excès de 14 m² = 12 p. 100 n'est certainement pas suffisant. Mais il n'y a pas un très grand inconvénient à ce que la saumure ammoniacale sorte parfois de l'appareil pendant un temps court avec une température supérieure à 40°. Comme on l'a déjà fait remarquer, un nouveau refroidissement de la saumure doit en tout cas avoir lieu soit dans un réfrigérant particulier, soit dans les réservoirs à sel. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point avec plus de détails.

Dans le procédé II, dans lequel on doit condenser plus de vapeur d'eau lors de l'absorption de l'ammoniac, une plus grande surface réfrigérante est nécessaire. Le calcul de la chaleur mise en liberté en 24 heures donne :

4900 kg.	AzH^3 comme plus haut.	.	2611700 cal.
3900 »	CO^2 — —	. .	522600 »
2450 »	CO^2 — —	. .	311500 »
20000 »	vapeur d'eau à 600 cal.	.	12000000 »
	Total.	.	15445800 cal.

Dans ce cas, il ne pénètre pas d'eau salée dans la colonne à absorption, mais de l'eau. On peut compter 40 m³ ; 20 m³ sont couverts par la vapeur d'eau condensée. Ces 60 m³ d'eau donnent en nombre rond 70 m³ de saumure [2].

La saumure ammoniacale doit s'écouler de la colonne avec une température de 55°, tandis que l'eau y pénètre avec 20° tout au plus, ce qui fait une différence de température de 25°. Ces 40 m³ d'eau entraînent par conséquent avec eux 40000 × 35 = 1400000 calories.

En outre, comme la colonne à absorption possède une plus haute température, la quantité de chaleur cédée à l'air par con-

[1] Toutefois, de pareilles différences ne doivent se rencontrer qu'exceptionnellement.

[2] Ce calcul n'est pas tout à fait exact. Il faudrait, en effet, y apporter quelques corrections, parce qu'il ne s'agit pas d'une eau salée simple, mais d'une eau salée ammoniacale. Pour l'objet qui nous occupe, il suffit cependant d'admettre 40 m³ d'eau.

Digitized by Google

duction et rayonnement est plus grande. On peut compter 450 calories par m² ; il est par conséquent rayonné $24 \times 450 \times 25 =$ 270000 calories par 24 heures. Il y a donc en tout à retrancher $1400000 + 270000 = 1670000$ calories de la quantité totale de chaleur dégagée. Le chiffre calculé précédemment est ainsi réduit en nombre rond à 13780000 calories par 24 heures ou à 575000 calories par heure.

La différence de température moyenne entre l'eau de réfrigération et la saumure peut être prise égale à 25° dans le procédé II. Si l'on admet le même coefficient de transmission calorifique que précédemment, c'est-à-dire 200 calories, l'action d'un mètre carré de surface réfrigérante est $25 \times 200 = 5000$ calories par heure. Pour éliminer 575000 calories, il faut donc 125 m² de surface réfrigérante.

On devrait donc agrandir les tronçons réfrigérants ou en mettre un de plus ; éventuellement, on peut aussi placer un serpentin réfrigérant dans la partie inférieure, et alors agrandir la colonne.

Lorsqu'on se trouve dans des conditions défavorables relativement à l'eau de réfrigération, c'est-à-dire si on manque d'eau ou si celle-ci est à une trop haute température, il n'est pas convenable de suivre le procédé II. Ou bien on devrait établir une machine réfrigérante, à l'aide de laquelle l'eau de réfrigération serait constamment maintenue à une basse température toujours la même.

Ce deuxième exemple est du reste assez extrême. Il est destiné à montrer combien est grande l'influence qu'exerce la vapeur d'eau accompagnant les gaz passant à la distillation sur le développement de la chaleur dans la colonne, où a lieu l'absorption de l'ammoniac.

Pour le réfrigérant qui est destiné à refroidir encore la saumure sortant de la colonne à absorption, on choisit le dispositif tout à fait convenable, qui est représenté par les figures 32 et 33 (p. 99).

Dans le procédé I, il y a à refroidir 70 m³ de saumure de 40° en moyenne à 20° au moins, et mieux encore à une plus basse

Digitized by Google

température. La possibilité d'arriver à un pareil refroidissement dépend de la température de l'eau de réfrigération. Avec une eau de réfrigération à 20°, on ne peut pas abaisser la température de l'eau salée à 20°, du moins pas sans le secours de très grandes surfaces réfrigérantes et de très grandes quantités d'eau.

Lorsque l'eau de réfrigération est à 20°, comme cela est admis dans les calculs précédents, c'est à peine si l'on peut atteindre une température inférieure à 25° dans la saumure à refroidir. En employant un réfrigérant relativement grand, on pourra peut-être obtenir 22-23°.

Nous admettrons 22°5. Alors, avec 70 m³ de saumure, qui doivent être refroidis de 40° à 22°5, il doit être entraîné 70000 $\times$ 17,5 = 1225000 cal. en 24 heures, soit en nombre rond 51000 cal. en 1 heure.

Le coefficient de transmission calorifique doit être pris égal à 200 cal., comme dans les calculs précédents. Pour la différence de température entre l'eau de réfrigération et la saumure, on peut ici prendre une moyenne, parce qu'un réfrigérant tubulaire comme celui qui est représenté par les figures 32 et 33 est très actif. La différence moyenne entre 40 et 20° doit être posée égale à 10° ; de sorte que l'on a d'après cela, pour 1 m² de surface réfrigérante, 10 $\times$ 200 = 2000 cal. par heure. Pour couvrir les 51000 cal. calculées, il faut donc 25,5 m² de surface réfrigérante.

Les tubes doivent avoir 150 mm. de diamètre intérieur et comme diamètre total 160 mm., l'épaisseur des parois étant égale à 10 mm. Ces 25.5 m² de surface réfrigérante exigent donc en nombre rond une longueur de tuyaux de 50 m.

Pour le procédé II, dans lequel la saumure arrive dans le réfrigérant avec une plus haute température, ce dernier devrait posséder une longueur double de tuyaux.

On peut aussi éviter l'installation d'un réfrigérant entre la colonne d'absorption et les chaudières à sel ; mais alors le refroidissement doit avoir lieu dans ces chaudières. Cela peut être obtenu de différentes façons : on peut placer dans les réservoirs un serpentin réfrigérant horizontal, ou bien faire ruisseler de l'eau sur la surface extérieure de leurs parois. Ce dernier

Digitized by Google

mode de refroidissement est très efficace, mais il a l'inconvénient de donner lieu à des projections d'eau dans l'atelier et à un dégagement de vapeurs. La production de la rouille sur les objets en fer est également favorisée par ce mode de refroidissement.

Il n'est pas absolument nécessaire de toujours pousser le refroidissement de la saumure ammoniacale jusqu'à 20°. Les chaudières de précipitation du bicarbonate, dans lesquelles la saumure ammoniacale arrive des réservoirs à sel ou à eau salée, sont toujours munies de dispositifs de réfrigération. Il est donc tout à fait possible de refroidir l'eau salée ammoniacale dans ces réservoirs, même si elle y arrive avec une température de 40°.

Toutefois, si la précipitation du bicarbonate a lieu dans des colonnes qui ne possèdent pas dans leur partie supérieure de dispositif de réfrigération, il vaut mieux préalablement refroidir la solution à 20° environ.

Le refroidissement complémentaire de l'eau salée ammoniacale, au lieu d'être effectué dans les chaudières à sel, peut aussi être produit dans les réservoirs à eau salée, lorsque les fabriques en possèdent.

On a déjà fait remarquer que les calculs relatifs à la grandeur des surfaces réfrigérantes donnés précédemment reposent sur des bases un peu incertaines. A défaut d'observations et de déterminations suffisantes sur l'efficacité des différents modes de réfrigérations, on est forcé de faire des hypothèses [1].

Il est évident que les différentes fabriques savent exactement quelle doit être la grandeur de la surface réfrigérante dans les appareils qu'elles emploient avec la température de l'eau de réfrigération et leur mode de travail. Mais les règles observées par les différentes fabriques n'ont pas une validité générale. L'effet d'un mètre carré de surface réfrigérante dans les différents modes de travail varie non seulement avec les différents appareils, mais encore avec un seul et même appareil.

[1] De très bonnes indications sur le calcul théorique des surfaces réfrigérantes et de l'effet de la réfrigération se trouvent dans : HAUSBRAND, *Verdampfen, Kondensieren und Kühlen*. Dritte Anflage, Berlin, 1904.

Digitized by Google

J'ai donné mes calculs, afin de montrer toute l'importance de la réfrigération.

Je ferai remarquer qu'en général la surface de réfrigération ne doit pas être prise trop petite, car si cette surface est insuffisante il peut dans certaines circonstances en résulter des perturbations dans tout le travail. Mais, si elle est trop grande, l'augmentation des frais d'établissement est le seul dommage qui puisse en résulter. En tout cas, cela n'est pas aussi fâcheux que des perturbations dans le travail ou que si ce dernier était rendu impossible.

D'après mes propres expériences, je compte, pour la production de 10000 kg. de soude par 24 heures, une surface réfrigérante de 70 m² dans la colonne à absorption et de 30 m² dans le réfrigérant entre la colonne et les chaudières à sel, et j'admets que la température de l'eau de réfrigération ne dépasse pas 20° en été.

Fassbender (*loc. cit.*) n'indique, pour la production de 10000 kg. de soude en 24 heures, que 21 m² de surface réfrigérante dans l'absorbeur à ammoniac que j'ai décrit. On voit par là combien il peut y avoir de différence dans la manière de travailler. La grande différence entre l'indication de Fassbender et mes calculs s'explique dans ce cas par le mode différent du travail. Dans la manière de procéder décrite par Fassbender, on emploie des solutions ammoniacales qui contiennent moins d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium que les solutions de l'exemple que j'ai choisi. En outre, dans le procédé de Fassbender, il n'arrive pas d'acide carbonique de la précipitation dans l'absorbeur à ammoniac et il y a aussi moins de vapeur d'eau à condenser.

Digitized by Google

CHAPITRE III

PRÉCIPITATION DU BICARBONATE DE SODIUM

Cette opération est aussi nommée *carbonisation*, *saturation*, *carbonatation* ou *absorption*. Cette dernière désignation peut donner lieu à des confusions, parce qu'on appelle aussi absorption la saturation de la saumure par l'ammoniac. Dans ce livre, nous ne désignerons les appareils pour la préparation du bicarbonate que sous les noms de chaudières à précipitation, de colonnes à précipitation ou de tours à précipitation. L'expression de précipitation me semble la plus courte et la meilleure ; elle dérive de la réaction principale du procédé à l'ammoniaque, qui est représentée par l'équation :

$$AzH^4HCO^3 + NaCl = NaHCO^3 + AzH^4Cl.$$

Dans les différentes fabriques, les saumures ammoniacales n'arrivent pas dans les appareils à précipitation avec la même teneur en ammonium et en carbonate d'ammonium. Dans le chapitre précédent, on a décrit un procédé dans lequel l'eau salée ammoniacale ne contient en général que du carbonate d'ammonium et aussi un peu de bicarbonate d'ammonium, mais rarement de l'ammoniac libre. Dans un grand nombre de fabriques, il y a cependant dans la saumure ammoniacale, lors de son entrée dans les appareils de précipitation, une assez grande quantité d'ammoniac libre.

Dans ce dernier cas, l'ammoniac libre doit d'abord être saturé, avant que puisse commencer la formation du bicarbonate ; dans le premier cas, la précipitation du bicarbonate de sodium commence promptement,

Digitized by Google

Théorie des processus chimiques de la précipitation. — On a donc dans la précipitation deux processus, qui sont exprimés par les équations suivantes :

I. $$AzH^3 + CO^2 + H^2O = AzH^4HCO^3.$$

II. $$AzH^4HCO^3 + NaCl = NaHCO^3 + AzH^4Cl.$$

La formation et la précipitation du bicarbonate de sodium lors du contact du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammonium dans la solution aqueuse, reposent, comme on le sait, sur ce fait, que deux sels en solution échangent leurs éléments, lorsque, par suite de cet échange, il se forme une combinaison insoluble dans la solution. Ainsi, il arrive ici que, contrairement à la loi, valable en d'autres circonstances, la base la plus faible, c'est-à-dire l'ammoniac, attire à elle l'acide le plus fort — l'acide chlorhydrique — tandis que l'acide le plus faible, c'est-à-dire l'acide carbonique va vers la base la plus forte — le sodium. Le bicarbonate de sodium est beaucoup plus difficilement soluble dans la solution de sel que le bicarbonate d'ammonium.

Comme il est facile de s'en assurer par des expériences, dans des solutions plus ou moins concentrées, la précipitation du bicarbonate de sodium se produit toujours même avec les proportions relatives d'ammoniac et d'acide carbonique les plus différentes ; mais, suivant ces proportions, il n'est transformé qu'une partie plus ou moins grande du chlorure de sodium en bicarbonate de sodium se précipitant.

Une précipitation complète ne se produit même pas lorsque l'ammoniaque est en quantité suffisante pour attirer à elle tout le chlore du sel, pas même en présence d'un grand excès d'ammoniaque et d'acide carbonique. La précipitation est influencée à un très haut degré par la concentration de la solution. Il ne faut jamais oublier que le bicarbonate n'est pas insoluble dans l'eau ou dans certaines solutions de sels faibles, mais qu'il n'est insoluble que dans des solutions de sel de concentration déterminée. Si cette concentration n'existe pas, le bicarbonate de sodium reste dissous ou il ne s'en précipite plus. La précipitation du bicarbonate n'est pas seulement influencée par la teneur de la solu-

Digitized by Google

tion en sels, elle dépend aussi de la température de cette dernière. En outre, les proportions relatives des différents sels, c'est-à-dire du chlorure de sodium, du bicarbonate et du chlorure d'ammonium, qui se trouvent dans la solution, ne sont pas indifférentes. On peut, par exemple, sursaturer complètement de bicarbonate d'ammonium une solution, sans que cependant il ne se précipite plus à l'état de bicarbonate aucune partie du sodium encore présent dans la solution. Mais, en agitant celle-ci avec du chlorure de sodium, il se produit immédiatement une précipitation de bicarbonate de sodium.

On a aussi pensé que la pression sous laquelle se trouve la solution doit avoir de l'influence sur la quantité du bicarbonate précipité. Toutefois, jusqu'à présent, il n'a été fourni aucune preuve de cette influence. D'après les expériences faites par moi sur une petite échelle, j'ai acquis la certitude que la pression est sans aucune influence.

Tous les observateurs ont trouvé qu'il n'est pas possible de précipiter tout le sodium de la solution de sel sous forme de bicarbonate. La précipitation complète n'a pu être obtenue ni par l'expérimentation en petit, ni par le travail dans la pratique.

Expériences de Heeren. — La plus ancienne communication sur cet objet a été faite par Heeren, dans le *Journal de* Dingler[1]. Heeren a trouvé qu'en présence d'équivalents égaux d'ammoniac et de chlorure de sodium la décomposition n'a lieu qu'aux deux tiers relativement à l'ammoniac. Si pour deux équivalents de chlorure de sodium on n'employait qu'un équivalent d'ammoniac, l'utilisation de ce dernier était meilleure, puisqu'elle s'élevait jusqu'aux quatre cinquièmes, mais alors il se perdait proportionnellement plus de sel. Cependant, Heeren pensait qu'il valait mieux laisser perdre le sel peu cher que l'ammoniac plus coûteux. Pour l'état dans lequel l'industrie se trouvait dans ce temps, cette manière de voir avait peut-être plus de raison d'être qu'il ne semble aujourd'hui. Elle est erronée en

[1] R. v. Wagner, *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1858, p. 97.

Digitized by Google

tant que l'ammoniac n'est pas perdu, mais est récupéré. Je ferai, en outre, remarquer dès maintenant que le chlorure de sodium, lorsqu'il se trouve dans la saumure ammoniacale en œuvre, a une valeur beaucoup plus grande qu'auparavant, parce qu'il est déjà chargé d'une grande partie des frais de fabrication. Il n'est pas exact de dire que dans cette phase du travail le chlorure de sodium est encore relativement sans valeur.

Théorie de Bauer. — Al. Bauer[1] a avancé que, si la transformation du chlorure de sodium en bicarbonate de sodium est incomplète, cela tient à ce que quelquefois il se produit la réaction inverse et cela dans différentes circonstances, par exemple, lorsqu'on laisse s'évaporer spontanément, à 8-15°, une solution de bicarbonate de sodium et de sel ammoniac, et il en est de même lors de l'évaporation spontanée dans un courant d'hydrogène et avec des solutions pas trop concentrées, exposées à une température de 15°. On ne peut pas cependant se baser sur ces phénomènes, produits dans des conditions toutes particulières, pour expliquer la précipitation incomplète du sodium dans des solutions concentrées à la température ordinaire. Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une saumure ammoniacale froide concentrée, il se précipite sans interruption du bicarbonate de sodium, à partir d'un certain état de saturation et la température restant constante. La précipitation cesse, lorsqu'il s'est séparé une quantité déterminée de bicarbonate de sodium. Avec des solutions d'une seule et même concentration, on obtient toujours les mêmes résultats, les différences entre ces derniers ne dépassent pas les limites, que l'on peut appeler limites approximatives. Dans trois expériences, il a été transformé, par exemple, 68,1, 68,5 et 69,5 p. 100 de la totalité du sel d'une solution. L'auteur n'a jamais pu observer dans la pratique l'inversion de la réaction dans le procédé à l'ammoniaque. Une pareille inversion peut, comme on le sait, se produire à haute température. Le bicarbonate de sodium difficilement soluble se décompose

[1] *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 272.

Digitized by Google

alors en acide carbonique libre et carbonate de sodium facilement soluble, qui décompose le chlorure d'ammonium. La même chose peut avoir lieu à la suite d'un séjour prolongé au contact de l'air ; dans ce cas, il se volatilise aussi de l'acide carbonique dès la température ordinaire. Mais ces deux phénomènes n'expliquent pas pourquoi ni dans les expériences, ni dans la pratique, le sodium n'est pas complètement précipité à l'état de bicarbonate, bien que dans les deux cas on évite aussi bien une trop haute température qu'un séjour prolongé des solutions au contact de l'air. *Si la précipitation est incomplète, cela tient en grande partie à ce que peu à peu, dans le cours de l'opération de la précipitation, la solution éprouve des changements qui font que le bicarbonate de sodium qui peut encore se produire n'y est plus insoluble.* Il ne faut jamais oublier que, par la précipitation d'une grande partie du sodium sous forme de bicarbonate, la concentration de la solution est diminuée. Dans ce cas, la transformation en bicarbonate de l'ammoniaque qui peut être en excès ne fait pas que du bicarbonate de sodium est encore rendu insoluble. La réaction ne se renverse pas, mais elle ne peut pas se faire complètement.

En résumé : *La précipitation complète du sodium dans la fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniaque n'a pas lieu, parce que le bicarbonate de sodium n'est pas complètement insoluble dans la solution employée.*

Expériences de Ost. — Ost[1] a donné sur la solubilité du bicarbonate dans la solution salée les indications suivantes :

100 gr. d'eau dissolvent en bicarbonate :

à 0°	6,9 gr.	CO^3NaH,	correspondant à	4.4 gr.	CO^3Na^2	
» 15°	8,9 »	»	»	5,6	»	»
» 25°	10,4 »	»	»	6,5	»	»
» 40°	12,7 »	»	»	8,0	»	»
» 60°	16,4 »	»	»	10,3	»	»

100 cm³ d'une solution contenant 24 gr. AzH^4Cl peuvent avec

[1] Ost, *Technische Chemie*, p. 93.

Digitized by Google

ou sans la présence de NaCl, d'après les recherches d'Ost, dissoudre encore à peu près les quantités suivantes de bicarbonate :

A 25°		A 40°	
NaCl	CO^3Na^2 (sous forme de bicarbonate)	NaCl	CO^3Na^2 (sous forme de bicarbonate)
—	5,5 gr.	—	6,7 gr.
2 gr.	4,6 »	2 gr.	5,8 »
8 »	2,5 »	8 »	3,5 »

100 cm³ d'une solution contenant 18 gr. AzH^4Cl peuvent, avec ou sans la présence de NaCl, dissoudre à peu près les quantités suivantes de bicarbonate :

A 25°		A 40°	
NaCl	CO^3Na^2 (sous forme de bicarbonate)	NaCl	CO^3Na^2 (sous forme de bicarbonate)
—	6,0 gr.	—	7,0 gr.
2 gr.	5,0 »	2 gr.	6,2 »
8 »	2,7 »	8 »	3,8 »
14 »	1,7 »	14 »	2,3 »

D'après cela, des 24,3 gr. CO^3Na^2 qui peuvent prendre naissance sous forme de bicarbonate dans 100 cm³ d'une solution avec 24 gr. AzH^4Cl sans NaCl, il reste en dissolution, à 25°, 5,5 gr. = 22,6 p. 100, à 40°, 6,7 gr. = 27,8 p. 100 ; dans le cas de la présence simultanée de 8 gr. NaCl (c'est-à-dire si l'on emploie 130 NaCl au lieu de 100), les conditions étant d'ailleurs les mêmes, 2,5 gr. = 10,3 p. 100 à 25° et 3,5 gr. = 14,4 p. 100, à 40° restent dissous.

Mais il faut encore considérer, à propos de ces nombres, que le volume de la solution est devenu un peu plus petit après la précipitation du bicarbonate. Lorsque la carbonatation d'une saumure ammoniacale est achevée, celle-ci contient toujours encore une quantité plus ou moins grande de bicarbonate alcalin, qui peut être facilement déterminée par titrage. Il est difficile de dire si ce carbonate alcalin est du bicarbonate d'ammonium ou de

Digitized by Google

sodium. Ce n'est que par des déterminations indirectes, comme, par exemple, le calcul de la solution ou la mesure très précise de la chaleur spécifique que l'on pourrait peut-être résoudre la question.

Je serais d'avis que le sodium étant la base la plus forte en solution est uni à l'acide le plus fort. Pour la pratique, ce point est du reste sans importance. Comme on l'a déjà dit, la concentration de la solution et les proportions relatives des différents éléments exercent la plus grande influence sur la quantité du bicarbonate de sodium précipité[1].

Expériences d'Honigmann. — Honigmann a le premier publié à ce sujet les résultats de quelques expériences, que nous donnons dans ce qui suit :

« I. Une solution, qui contenait par litre :

265 gr. NaCl (= 104 gr. Na)

et

77 gr. AzH^3 (= 1 équiv. Na : 1 équiv. AzH^3),

donna, après la saturation par l'acide carbonique, à 15° sous la pression ordinaire :

a) Un précipité, composé de :

251 gr. $NaHCO^3$ (= 69 gr. Na)

et

33 gr. $(AzH^4)HCO^3$ (= 7 gr. AzH^3);

b) Une dissolution contenant :

35 gr. Na sous forme de NaCl ou de $NaHCO^3$

et

70 gr. AzH^3 sous forme de AzH^4Cl et $(AzH^4)HCO^3$.

II. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution qui contenait par litre 331 gr. NaCl (= 130 Na) et 70,8 gr. AzH^3 (= 4 NaCl : 3 AzH^3), on a obtenu :

[1] Lunge, *loc. cit.*, t. III, p. 14.

Digitized by Google

a) Dans le précipité :

286,2 gr. $NaHCO^3$ (= 78 gr. Na)

et

15 gr. $(AzH^4)HCO^3$ (= 3,2 gr. AzH^3).

b) Dans la solution :

52 gr. Na sous forme de NaCl ou de $NaHCO^3$

et

67,5 gr. AzH^3 sous forme de AzH^4Cl ou de $(AzH^4)HCO^3$.

D'après cela, de 100 parties de sodium employées sous forme de chlorure, il s'est transformé en bicarbonate :

Dans l'expérience	I ($NaCl + AzH^3$). . . .	66 parties
» »	II ($4NaCl + 3AzH^3$) . .	60 »

ou pour 100 parties d'ammoniac mises en jeu, il a été précipité sous forme de bicarbonate :

Dans l'expérience	I ($NaCl + AzH^3$) .	90 parties de sodium
» »	II ($4NaCl + 3AzH^3$).	110 » »

Au point de vue pratique, on peut conclure de ces expériences que dans les localités où le sel est à un prix suffisamment bas, il vaut mieux employer pour 4 mol. de NaCl, seulement 3 molécules AzH^3 ».

Je ne puis me rallier à cette conclusion, parce que généralement il importe en première ligne de précipiter le plus possible de bicarbonate de sodium dans une charge. Nous donnons plus loin sur ce point quelques indications plus précises. Nous ferons seulement remarquer à propos des expériences, qu'une dissolution, comme celle qui est mentionnée en II, ne peut pas être préparée. Lorsque 70,8 gr. AzH^3 sont dissous dans un litre, on ne peut plus y dissoudre qu'environ 275 gr. NaCl, comme on l'a dit dans le chapitre précédent. Dans l'expérience, on a peut-être fait passer de l'ammoniac dans une solution aqueuse de sel concentrée, contenant par litre 331 gr. NaCl et on n'a pas remar-

Digitized by Google

qué que, par suite de l'absorption de l'ammoniac et de vapeur d'eau, la solution s'était fortement dilatée.

Expériences de Schreib. — A l'occasion de la mise en marche d'une fabrique de soude à l'ammoniaque, l'auteur a effectué de nombreuses expériences en petit, afin de déterminer d'une façon très exacte la composition de la saumure ammoniacale[1]. Ces expériences, dont les résultats sont donnés dans le tableau suivant (p. 129), ont presque toutes été faites en double et en triple, et en outre toujours exactement dans les mêmes conditions. On produisait toujours une sursaturation complète par l'acide carbonique pur, on observait la même température et le gaz carbonique introduit dans la solution était lavé avec le plus grand soin. Lors de la précipitation, la température était tenue assez élevée — à 18° — afin d'empêcher la précipitation de chlorure d'ammonium, ce qui, avec la méthode choisie pour la détermination du degré de décomposition, eut fortement influencé le résultat.

La quantité du bicarbonate de sodium précipité ne peut pas être déterminée directement, parce que ce dernier est complètement imprégné d'eau mère. Celle-ci devait d'abord être éliminée, ce qui n'est possible que par lavages. Mais dans cette opération on ne peut pas empêcher qu'une partie du bicarbonate précipité ne se dissolve. C'est à cause de cela que, pour la détermination de la transformation opérée, on a choisi la voie suivante.

10 cm³ du liquide séparé par filtration du bicarbonate furent évaporés dans une capsule de platine, puis desséchés à 105° et pesés, et après calcination du résidu. celui-ci fut de nouveau pesé. J'obtins de cette manière lors de la première pesée la quantité totale des sels, et dans la seconde pesée la teneur en chlorure de sodium; la différence entre les deux pesées me donna le chlorure d'ammonium. Comme l'ont montré plusieurs dosages de contrôle, les résultats ainsi obtenus sont parfaitement exacts. Toutes les déterminations contenues dans le tableau ont été effectuées en double, les nombres représentent la moyenne.

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, Heft 10.

Digitized by Google

Chaque molécule du chlorure d'ammonium trouvé correspond à une molécule de sel transformée en bicarbonate de sodium ; on peut donc, d'après cela, calculer facilement la quantité du bicarbonate précipité.

Avec le rapport du chlorure de sodium trouvé directement à la quantité de chlorure de sodium équivalente au chlorure d'ammonium trouvé, plus le chlorure de sodium trouvé directement, on calcule le degré de la décomposition, comme le montre l'exemple suivant :

$$\text{On a trouvé directement} \left\{ \begin{array}{l} 16{,}1 \text{ p. } 100\ AzH^4Cl \\ 10{,}2 \quad » \quad NaCl \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{rl} 16{,}1\ AzH^4Cl = & 17{,}5 \text{ p. } 100\ NaCl \\ + & 10{,}2 \quad » \quad » \quad \text{trouvés directement} \\ \hline & 27{,}7 \text{ p. } 100\ NaCl \end{array}$$

$$17{,}5 : 27{,}7 = x : 100$$

$$x = 63{,}1$$

63,1 p. 100 du chlorure de sodium mis en œuvre ont donc été précipités à l'état de bicarbonate.

Dissolutions concentrées

Solutions primitives				Solutions carbonatées					
Nos	Degrés Baumé	AzH^3 p. 100	NaCl p. 100	Degrés Baumé	AzH^3 p. 100	NaCl p. 100	AzH^4Cl p. 100	Degré de la transformation	Na^2CO^3 gr. par litre
1	22,4	3,4	29,6	21,4	0,6	20,1	9.1	33,1	90
2	21,0	4,5	29,1	20.2	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	20,8	4,9	28,6	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	19,1	5,9	27,9	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	19,0	6,1	27,6	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	19,0	6,3	27,4	17,1	1,2	10,9	16,4	61,5	138
7	18,9	6,6	27,3	—	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	18,7	6,8	27,4	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	18,4	7,2	27,2	—	1.3	9,3	17,9	67,8	154
10	17,4	8,9	25,8	—	—	7,4	18,8	73,6	168
11	14,4	11,5	24,3	—	1,3	7,3	18.5	73,6	145
12	13,4	13,2	23,5	—	2,9	9,5	14,2	62,0	132

Digitized by Google

Dans quelques expériences, le bicarbonate a aussi été lavé et pesé ; les résultats ne sont pas tout à fait satisfaisants, parce que le lavage d'un mélange de sels solubles est une opération qui ne peut pas être effectuée d'une façon assez uniforme pour qu'il ne se produise pas de grandes différences. Dans le tableau précédent (p. 129), le bicarbonate trouvé est indiqué calculé en carbonate de sodium à 100 p. 100.

La teneur en AzH^3 et le poids spécifique des solutions carbonatées, n'y sont pas toujours donnés, ces deux notions étant sans importance pour l'appréciation des résultats.

Lorsque la solution primitive a une teneur élevée en ammoniac, il y a toujours dans la solution carbonatée relativement beaucoup de carbonate alcalin ou de bicarbonate.

Le tableau n'a pas besoin d'autres explications ; l'influence des quantités différentes de sel et d'ammoniac est facile à reconnaître. Relativement à l'application des résultats à la pratique, nous ferons remarquer qu'en tout cas les transformations se passent en grand de la même manière qu'en petit ; mais il faut toujours considérer que l'application en grand peut se heurter à des difficultés techniques.

Ainsi, par exemple, lors du travail avec une solution contenant en nombre rond 9 p. 100 d'ammoniac, il se produirait facilement de grandes pertes de ce gaz ; la saturation par l'acide carbonique, jusqu'à ce que la formation du bicarbonate soit achevée, exige beaucoup de temps et fréquemment il se produit dans les tuyaux des obstructions, dues à du carbonate d'ammonium. Pour ces raisons, des solutions avec une très haute teneur en ammoniac sont moins convenables pour la pratique. On ne traitera qu'exceptionnellement de pareilles solutions, bien qu'elles donnent de très bons rendements ; avec elles, la consommation de sel est moindre et les quantités de liquide que l'on doit distiller sont relativement petites.

En employant des solutions avec une faible teneur en ammoniac, la précipitation se fait, il est vrai, rapidement et l'on peut, par suite, dans le même temps faire passer plus de charges dans

Digitized by Google

les appareils à précipitation. Cependant, le rendement est plus petit, on consomme plus de sel et on a à distiller des quantités de liquide relativement plus grandes.

Il n'est pas possible d'établir une règle fixe pour le choix d'une solution. C'est toujours l'affaire du praticien de choisir la solution qui convient pour les conditions locales. On doit tenir compte des prix des matières premières, ainsi que de la disposition des appareils. On ne peut avec tout appareil traiter toute solution.

Souvent, autrefois, on n'attachait pas une assez grande importance au choix de la solution. Quelques fabriques, dans lesquelles le chimiste avait trop peu d'influence et l'ingénieur trop, ont traité des solutions qui n'avaient pas la teneur suffisante en ammoniac, non plus qu'en chlorure de sodium. Ainsi s'expliquent les pertes colossales en matières, surtout en sel et en charbon. Et précisément on ne se préoccupe pas du tout de l'énorme influence qu'a, sur la fabrication tout entière, l'emploi dans la précipitation de solutions de sel ammoniacales n'offrant pas une composition convenable.

Les expériences dont les résultats sont indiqués dans le tableau précédent (p. 129) ne se rapportent qu'à des solutions très concentrées en sel. Je passe maintenant aux solutions diluées et je donne dans le tableau suivant les résultats de trois expériences avec ces solutions :

Dissolutions étendues

Solutions primitives				Solutions carbonatées				
Nos	Degrés Baumé	AzH^3 p. 100	NaCl p. 100	Degrés Baumé	AzH^3 p. 100	NaCl p. 100	AzH^4Cl p. 100	Degrés de la transformation
4	15,8	5,9	22,9	—	—	7,4	15,2	69,1
8	13,6	6,8	20,5	—	—	5,9	18,7	70,3
9	14,8	7,2	22,6	—	—	6,9	15,3	70,5

Relativement à la teneur en ammoniac, les trois solutions

Digitized by Google

mentionnées correspondent à celles qui dans le tableau de la page 129 portent les mêmes numéros ; l'influence de la teneur en sel peut donc être trouvée par comparaison directe. Nous voyons que le degré de la transformation est un peu plus élevé qu'avec les solutions concentrées correspondantes. Mais cet avantage est contrebalancé par la carbonatation beaucoup plus difficile avec des solutions étendues ; en outre, le rendement est plus faible relativement au volume de la saumure. On consomme alors en charbon, en main-d'œuvre, etc., plus qu'on économise en sel. Dans la pratique, autant que je sache, on n'emploie pas, ou seulement exceptionnellement, des solutions étendues [1].

Comme on le voit, d'après les tableaux précédents, le degré de transformation du sel le plus élevé est donc égal à 73,6 p. 100 ; mais dans la pratique ce degré n'est que rarement atteint. Cette transformation représente, comme on l'a déjà dit, la quantité du chlorure de sodium équivalente au bicarbonate précipité. Il est bien possible qu'il se soit en outre formé dans la dissolution du bicarbonate de sodium, qui n'est pas précipité avec le premier. Cela n'a pas été constaté avec la méthode de dosage employée. La transformation réelle peut donc avoir été plus grande qu'elle n'est indiquée dans le tableau.

D'après les indications qui précèdent, il est impossible que dans le procédé à l'ammoniaque ordinaire le sel soit complètement utilisé. Cela n'est même pas possible dans l'expérimentation en petit, en grand encore moins, parce qu'alors se présentent des difficultés techniques particulières. Une transformation de la totalité du sel supérieure à 65 p. 100 environ n'a pas lieu généralement dans la pratique, c'est-à-dire qu'ordinairement il n'est pas précipité sous forme de bicarbonate de sodium plus de 65 p. 100 du chlorure de sodium présent.

[1] Nous comprenons ici, en général, sous la dénomination de solutions étendues les solutions offrant une *très grande* dilution. Une solution à laquelle il ne manque que quelques grammes de sel par litre, doit encore être considérée comme une solution concentrée.

Digitized by Google

Opinion de Günsberg. — Suivant Günsberg [1], on doit travailler de façon à obtenir une solution de chlorure d'ammonium aussi saturée que possible, qui contiendra alors aussi peu que possible de combinaisons du sodium. Une solution renfermant à la température ordinaire 18 parties 72 d'ammoniac pour 58 parties 5 de sel est ce qu'il y a de plus convenable, cela correspond à une proportion d'un peu plus de 1 équivalent AzH^3 pour 1 équivalent NaCl. Si l'on prend une solution concentrée en sel dans ces proportions, elle devra contenir par litre 261 gr. NaCl et 83 gr. AzH^3.

Le conseil que donne Günsberg de toujours opérer avec une solution aussi saturée que possible en sels, afin de rendre le bicarbonate aussi insoluble que possible, est certainement excellent. Mais ce but n'est pas atteint avec la solution proposée par ce chimiste. L'auteur a préparé et sursaturé par l'acide carbonique une pareille solution, et il a constaté qu'après la précipitation elle pouvait encore dissoudre du chlorure de sodium, que ce n'était pas, par conséquent, une solution concentrée en sels. Cela conduisit à effectuer d'autres expériences, dont nous allons donner les résultats.

Des solutions de chlorure de sodium ammoniacales concentrées, qui ne peuvent plus dissoudre de sel sont de nouveau en état, une fois la précipitation terminée (ou à une certaine période de celle-ci), d'en absorber des quantités plus ou moins grandes. Les conditions dans lesquelles a lieu la dissolution du chlorure de sodium sont tout à fait changées après la précipitation, les sels primitivement présents sont transformés en d'autres combinaisons. A la place du chlorure de sodium et de l'ammoniac, il se trouve du chlorure d'ammonium et du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium, une grande partie du sodium ou de l'ammoniac est précipitée à l'état de bicarbonate. J'ai trouvé qu'une solution dont la carbonatation est achevée peut encore dissoudre une certaine quantité de chlorure de sodium. Mais, à ce qu'il

[1] *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. VII, p 644 ; voy. aussi Lunge, *loc. cit.*, p. 13.

Digitized by Google

semble, la dissolution se produit aussi bien avant que la précipitation soit achevée, aussitôt après qu'il s'est formé du chlorure d'ammonium et qu'il s'est précipité du carbonate de sodium.

Si l'on traite par le chlorure de sodium une solution carbonatée contenant encore beaucoup de bicarbonate d'ammonium, il se produit directement, la température étant à un degré convenable, une séparation de bicarbonate de sodium. Des morceaux de sel suspendus dans la solution sont en très peu de temps incrustés de bicarbonate de sodium. Ce processus fournit une indication précieuse, relativement à la manière dont il faut procéder pour obtenir un rendement élevé.

Il n'est pas possible de saturer de sel de prime abord une saumure ammoniacale, de façon qu'une fois la carbonatation achevée on ait une solution saturée en sels. Mais cela est nécessaire pour la précipitation aussi complète que possible du bicarbonate de sodium ; sur ce point, Günsburg est tout à fait du même avis. Le but désiré peut cependant être atteint, si dès le début on donne à la solution à carbonater un excès d'ammoniac (par rapport au chlorure de sodium) et si pendant la carbonatation on ajoute une quantité de chlorure de sodium solide correspondant à cet excès. Le traitement par l'acide carbonique continuant, du chlorure de sodium se dissout dans le liquide au fur et à mesure qu'il se sépare du bicarbonate de sodium, et la concentration en sels reste alors toujours la même, ce qui permettrait d'obtenir le maximum d'insolubilité du bicarbonate de sodium. Les expériences que j'ai effectuées dans cette direction m'ont donné un résultat conforme à la théorie ; je suis parvenu à obtenir la transformation de 80 p. 100 environ du chlorure de sodium employé. On a en outre l'avantage de voir la carbonatation, c'est-à-dire la sursaturation par l'acide carbonique, qui dans le procédé ordinaire marche toujours de plus en plus lentement à mesure qu'augmente la précipitation du bicarbonate, s'accomplir beaucoup plus facilement et plus rapidement dans une solution restant toujours concentrée. L'acide carbonique est mieux utilisé. En outre, chaque précipitation donne un rendement plus élevé, parce que la concentration plus forte fait entrer en dissolution

Digitized by Google

une quantité de sel beaucoup plus grande et de cette plus grande quantité il est décomposé un tant pour cent plus élevé. Les appareils, la force mécanique et en général l'installation tout entière sont mieux utilisés ; les quantités de liquide à distiller sont également plus petites.

Pratique de la précipitation

Pour effectuer dans la pratique la précipitation du bicarbonate de sodium, on emploie des appareils de formes les plus différentes. Ces appareils peuvent en somme être distingués en trois groupes :

1. Les appareils à colonne.
2. Les appareils simples, généralement cylindriques.
3. Les combinaisons de ces deux formes.

Ces trois systèmes sont employés dans la pratique, et chacun d'eux est qualifié de bon et de pratique. La question de savoir à quel système on doit donner la préférence peut en principe à peine être résolue. Les conditions locales peuvent avoir beaucoup d'influence sur le choix du système, et il peut en être aussi de même de l'importance de la production.

Il sera intéressant d'examiner théoriquement avec quelques détails le mode de fonctionnement des différents appareils.

Théorie du travail dans des appareils simples. — Si l'on fait passer les gaz chargés d'acide carbonique à travers la couche liquide d'un appareil unique simple, les gaz entrants, suivant la hauteur de cette couche, la traverseront en un temps, dont la durée peut être exprimée par un certain nombre de secondes. De pareils vases n'ont jamais qu'une hauteur d'un petit nombre de mètres.

Des bulles de gaz ascendantes traversent une couche de 4 m. de hauteur en 6 secondes environ. C'est un temps si court qu'un bon contact des gaz avec le liquide et l'absorption qui doit en résulter ne peuvent pas avoir lieu, surtout si les bulles gazeuses ont un gros volume et si le liquide n'a pas pour l'absorption de

Digitized by Google

ces gaz une grande avidité ; l'acide carbonique est, il est vrai, bien absorbé par l'ammoniaque libre en solution jusqu'à la formation de monocarbonate, mais l'action de l'acide carbonique dilué sur le carbonate d'ammonium, en vue de la formation de bicarbonate, est relativement faible. L'absorption devient meilleure, si l'on établit dans le vase des fonds perforés ou tamis ; les gaz sont alors divisés en un grand nombre de bulles plus petites et, en outre, comme avant de se dégager ils séjournent pendant quelques instants au-dessous de chaque tamis dans les intervalles des trous, ils restent plus longtemps en contact avec le liquide. Avec des vases simples, l'emploi de tamis est déjà très avantageux. L'action des gaz chargés d'acide carbonique est naturellement beaucoup favorisée, lorsqu'on fait passer les gaz à travers plusieurs vases juxtaposés. Les gaz restent alors plus longtemps en contact avec la dissolution et il en résulte, en outre, un autre avantage. Dans chacun des vases, bien qu'il s'y trouve des tamis, les gaz qui y sont introduits font circuler vivement le liquide, de sorte que ce dernier est toujours bien mélangé. Le liquide est partout dans le vase tout entier de même composition, de façon que les gaz rencontrent partout la même solution, qu'ils renferment, par exemple, 30 ou 20 p. 100 d'acide carbonique, et ils s'appauvrissent d'autant plus en acide carbonique, que ce dernier est plus absorbé. Mais lorsque ces gaz, dont la teneur en acide carbonique est descendue de 30 à 20 p. 100, passent dans un deuxième vase encore à travers une solution, qui n'est pas encore aussi saturée que la solution du premier vase, ils y abandonnent aussi relativement plus d'acide carbonique. Cette action est encore accrue par un troisième et un quatrième vase. En employant plusieurs vases placés les uns derrière les autres, on peut donc disposer les choses de façon que l'acide carbonique le plus fort soit toujours mis en contact avec la solution la plus saturée et que l'acide carbonique le plus faible traverse finalement la solution qui absorbe l'acide carbonique avec le plus d'avidité.

Plus il y a de vases, meilleure est l'utilisation de l'acide carbonique. Si l'on emploie de grands vases, leur nombre se trouve bientôt limité, parce qu'alors on aurait à surmonter une trop

Digitized by Google

grande pression de liquide; en outre, un très grand emplacement serait nécessaire et le travail plus compliqué. Si l'on se sert de petits vases, il faut en prendre un plus grand nombre. Mais leur disposition les uns derrière les autres donne également un appareillage embarrassant, qui nécessite des conduites compliquées, et l'installation devient par suite très coûteuse.

Afin d'appliquer le principe, qui consiste à toujours mettre d'abord en contact l'acide carbonique concentré avec la solution la plus saturée, on doit pouvoir disposer les vases de façon que chacun puisse dans un ordre déterminé être le premier, le deuxième, le troisième, etc. Lorsqu'on a un grand nombre de vases, une quantité de soupapes et un dispositif de tuyaux compliqué sont nécessaires, afin d'obtenir que chacun des vases se trouve dans l'ordre numérique convenable, lorsque le courant gazeux doit les traverser dans un ordre différent. La chose est plus simple, si l'on fait mouvoir le liquide; les vases peuvent alors rester reliés ensemble toujours dans le même ordre. La solution s'écoulerait alors toujours dans une seule et même direction et les gaz circuleraient dans la direction opposée. Un pareil procédé ne peut pas cependant être appliqué avec des vases se trouvant sur un même plan, s'il n'y a pas entre les liquides contenus dans les vases une très grande différence de niveau. Mais, dans ce dernier cas, on perd un espace utile. Si l'on veut éviter cet inconvénient, il faut faire mouvoir le liquide au moyen de pompes, ce qui entraîne une consommation inutile de force. Le mieux serait, dans ce cas, de placer les vases les uns au-dessus des autres, sans qu'il soit nécessaire de les établir verticalement les uns au-dessus des autres; le liquide peut alors se mouvoir automatiquement. Il faut reconnaître qu'une pareille disposition semble tout à fait convenable, et elle a été effectivement introduite dans la pratique par la Société anonyme de produits chimiques de l'Est, à Nancy (voy. plus loin). Mais un pareil système a le grave inconvénient de prendre beaucoup de place.

Théorie du travail dans les appareils à colonne. — On évite cet inconvénient en ayant recours au *système à colonne*. Une

Digitized by Google

colonne se compose d'un certain nombre de vases superposés et solidement reliés entre eux, de façon que le liquide puisse couler de haut en bas en un courant continu facile à régler, pendant que les gaz ascendants viennent à sa rencontre. La colonne réunit en elle, avec les avantages du principe du contre-courant, une forme compendieuse, prenant peu de place. C'est l'appareil le plus parfait pour chauffer des liquides ou pour les saturer de gaz, ou bien pour laver des gaz. Dans de pareils processus, on peut atteindre dans la colonne le plus haut degré d'utilisation.

Mais le travail avec des appareils à colonne a aussi des inconvénients, lesquels consistent en ce qu'il peut facilement se produire des obstructions par suite d'accumulations de schlamm ou par incrustation, etc., suivant la nature des matières traitées. Toutefois, c'est à peine si l'on voit se produire ces inconvénients dans quelques-unes des industries qui, comme la fabrication de l'alcool, emploient des appareils à colonne. Dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, les colonnes ont cependant fréquemment donné lieu à de grandes difficultés, se produisant surtout lors de la précipitation du bicarbonate de sodium, mais moins souvent dans la distillation de l'ammoniac. On a souvent avancé, dans l'entourage de Solvay, que le succès de ce dernier ne daterait que de la découverte ou, pour mieux dire, de la construction de sa colonne à carbonatation (nommée aussi tour de précipitation). Ce qui le prouve, c'est que pour cette construction il y avait à surmonter les plus grandes difficultés. Il est aussi arrivé à d'autres industriels s'occupant de la fabrication de la soude à l'ammoniaque de construire des colonnes, qui dans la pratique n'ont pas donné de bons résultats. C'est à ces colonnes que doivent être attribués les insuccès divers, que quelques usines ont éprouvés dans les premiers temps de leur existence.

Dans la précipitation du bicarbonate, on a affaire à des liquides renfermant un abondant précipité cristallin, qui est spécifiquement assez lourd, qui se dépose facilement et adhère même assez fortement, pour qu'il soit difficile à remettre en suspension. Dans le liquide carbonaté fini, qui constitue à proprement parler une bouillie fluide, il y a un tiers environ du volume total formé d'un

Digitized by Google

dépôt cristallin. Un litre du liquide renferme jusqu'à 300 gr. de bicarbonate de sodium humide, auquel s'ajoute encore dans certaines circonstances du bicarbonate d'ammonium. Ces quantités de bicarbonate en suspension peuvent déjà à elles seules donner lieu à des obstructions dans les colonnes. Cela s'est produit, lorsque par suite d'une circonstance quelconque le travail avait subi un temps d'arrêt. Le bicarbonate, qui pendant ce temps s'était déposé et était devenu adhérent, ne pouvait plus être remis en suspension par les gaz seuls. L'action nuisible résultant du dépôt du précipité est encore augmentée par ce fait que pendant le repos il se produit une nouvelle séparation de bicarbonate par cristallisation, qui fait adhérer entre eux les cristaux du schlamm en les transformant en croûtes solides. Ces cristallisations sont particulièrement dangereuses avec des tamis, parce que ceux-ci se chargent tous facilement de cristaux en si grande quantité que toute circulation des liquides aussi bien que des gaz devient impossible. On désigne un pareil état en disant : *la colonne est gelée*, expression tout à fait caractéristique.

Mais sans qu'il se produise des temps d'arrêt, une obstruction de la colonne peut survenir, par suite de l'incrustation lente de toutes ses parties intérieures, notamment des tamis, qui s'incrustent très facilement. Ces cristallisations, qui s'accroissent peu à peu, se composent des bicarbonates du sodium et de l'ammonium, mais il se forme également différents sels doubles. Les cristallisations à l'intérieur des colonnes se forment notamment dans leurs tronçons inférieurs, qui ne sont en contact qu'avec des solutions fortement saturées ou sursaturées d'acide carbonique et où le refroidissement est le plus avancé. Ces cristallisations offrent surtout des inconvénients lorsqu'il existe des tamis avec de nombreux trous étroits ou des canaux de faible diamètre. Les trous des tamis s'inscrustent l'un après l'autre, de sorte que les gaz sont forcés de passer à travers un nombre moins grand d'ouvertures, et alors sous une pression plus haute, parce qu'il y a plus de frottement, Mais, par suite de cela, la colonne perd déjà de son efficacité, parce que les gaz doivent autant que possible être finement divisés sur une grande surface. Finalement,

Digitized by Google

l'obstruction augmente au point que la pression devient trop haute, et l'on doit alors nettoyer la colonne.

Des indications qui précédent, il résulte que pour la précipitation du bicarbonate on ne doit pas avoir recours à des colonnes de construction compliquée. Les nombreuses formes très ingénieuses, qui sont en usage, par exemple, dans la fabrication de l'alcool et pour la distillation de l'ammoniac (lorsque, dans ce dernier cas, il n'existe pas de schlamm calcaire) ne doivent pas être employées dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, ces dispositifs puissent-ils fournir un rendement très élevé.

Les moyens employés pour éviter les inconvénients qui se produisent lors de la précipitation dans les colonnes sont très variés. On a construit les colonnes aussi simplement que possible, de façon que les tamis soient complètement supprimés, et on a aussi essayé d'empêcher l'adhérence des dépôts par la production d'un courant gazeux très intense, c'est-à-dire par le frottement des gaz. Par le perfectionnement des pompes à air et par l'installation de pompes de réserve, on est en outre parvenu à éviter les arrêts dangereux dans la colonne. Ce point offre une grande importance.

En ménageant plusieurs trous d'homme ou ouvertures de nettoyage faciles à manœuvrer, on a également réussi à nettoyer rapidement et à remettre promptement en travail une colonne qui était obstruée ; mais cela n'est qu'un expédient. Le travail d'une colonne ne doit jamais être interrompu, à moins qu'on ne puisse pas faire autrement. Dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, toutes les opérations s'engrènent l'une dans l'autre, de telle sorte que l'arrêt de l'une d'elles entraîne également l'arrêt de toutes les autres.

Autant que je sache, on n'est pas encore parvenu à avoir en travail, lors de la précipitation du bicarbonate, une colonne, qui n'ait pas besoin d'être nettoyée de temps en temps. La plupart des fabriques, sinon toutes, qui effectuent la carbonatation dans des colonnes, ont une colonne en réserve, afin de remplacer celle qui a besoin d'un nettoyage.

C'est ainsi que dès le début Solvay à travaillé avec ses

Digitized by Google

colonnes, D'après ce que l'on sait à ce sujet, il doit y avoir pour une série de 4 à 6 colonnes une colonne de réserve.

Une pareille disposition est certainement tout a fait convenable. L'installation est dans tous les cas rendue plus coûteuse par le surcroît de dépense que nécessite la colonne de réserve, mais alors le travail est bien plus commode et, relativement à la construction de la colonne, on a moins à se préoccuper des obstructions qui peuvent s'y produire. Mais, si l'on choisit la disposition intérieure de la colonne trop simple, l'efficacité de celle-ci laisse à désirer.

Je considère qu'il est convenable pour la pratique de donner aux différents tronçons de la colonne des dispositions différentes, c'est-à-dire de construire les tronçons de la partie inférieure de la colonne, où se trouve le précipité le plus épais, plus simplement que ceux de la partie supérieure.

On a aussi employé dans différentes fabriques des agitateurs mécaniques, afin d'empêcher l'adhérence du schlamm. Mais, autant que je sache, ces dispositifs n'ont pas été adoptés, ils nécessitaient de fréquentes réparations et donnaient souvent lieu à des arrêts. En outre, généralement, les agitateurs mécaniques consomment plus de force que lorsque les gaz refoulés dans la solution servent seuls pour l'agitation. Toutefois, dans quelques appareils armés d'agitateurs mécaniques, les gaz n'ont besoin que d'être refoulés sous une très faible pression, mais on peut se demander si dans ces conditions il se produit bien une bonne absorption.

Si importants que soient les perfectionnements réalisés avec le temps dans la construction des colonnes et dans la conduite du travail de la précipitation, on n'est cependant pas parvenu, comme on l'a déjà dit, à éviter l'ennui de les voir s'obstruer fréquemment.

Dans le système à plusieurs vases, cet inconvénient n'existe pas : en général, il ne se produit pas d'obstructions ou seulement très rarement, et en cas de nécessité il est toujours facile de retirer un vase et de le nettoyer, pendant que le travail continue dans les autres. Avec la colonne, le nettoyage d'un seul tronçon

Digitized by Google

entraîne l'arrêt de la colonne tout entière. Le retrait temporaire d'un vase correspondrait au travail avec une colonne de réserve. Cependant il faut songer qu'un vase simple est beaucoup moins coûteux qu'une colonne correspondante. En outre, un vase simple peut être nettoyé beaucoup plus rapidement qu'une colonne.

Mais les vases ont aussi leurs inconvénients. Comme on l'a expliqué précédemment, ils donnent relativement un moins bon rendement, ils prennent plus de place, et en outre avec le système des vases il y a à surmonter une pression de liquide plus grande, ce qui consomme plus de force. C'est du moins ce qui a lieu lorsqu'on établit les uns derrière les autres un grand nombre de vases, c'est-à-dire plus de six, par exemple.

Il est en général difficile de décider à quel système on doit donner la préférence. On ne peut se fixer exactement sur ce point qu'en comparant les résultats de la pratique de deux usines, qui travaillent d'après les deux systèmes. Mais il est, avant tout, nécessaire que chacune des deux fabriques soit pourvue d'une bonne installation dans le système qu'elle emploie. Il ne faut pas comparer une fabrique d'un système mal établie ou mal dirigée avec une fabrique bien dirigée de l'autre système.

Une pareille comparaison est aujourd'hui très difficile à établir, parce que la plupart des usines gardent le secret de leur mode de travail. Du reste, d'une façon générale, la question ne sera jamais résolue. Il faut aussi considérer que des circonstances accessoires comme, par exemple, la grandeur de l'usine, exercent également de l'influence sur le choix du système à employer pour la précipitation. Ce qui convient pour une grande usine ne convient pas toujours pour une petite. Les colonnes de Solvay, par exemple, ne peuvent être employées que pour une très grande fabrication. Solvay a dès le début effectué la précipitation dans des appareils à colonne ; la construction d'une bonne colonne lui a créé, comme on l'a déjà dit, de grandes difficultés.

Colonne ou tour de Solvay. — La colonne de Solvay, nommée aussi tour de Solvay, est représentée par les figures 36, 37 et 38.

Digitized by Google

Il a été donné sur ce dispositif des indications si nombreuses et si différentes, qu'il est difficile de se rendre exactement compte de la manière dont, en réalité, il est employé. Ces figures sont empruntées au brevet allemand de SOLVAY, du 27 novembre 1877.

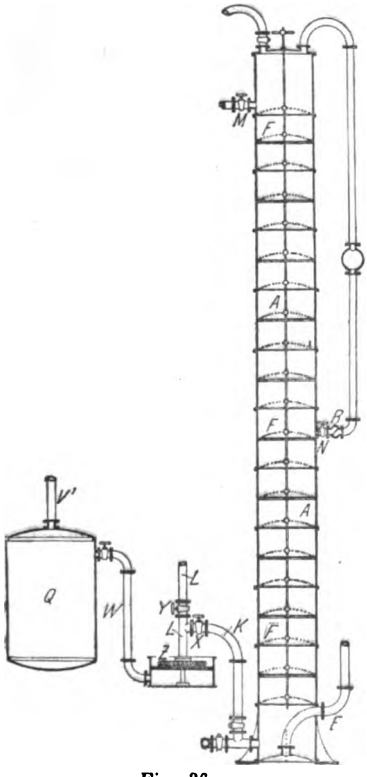


Fig. 36.

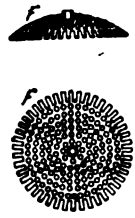
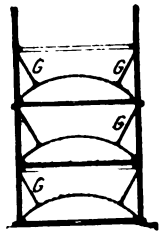


Fig. 37.



Fig, 38.

Fig. 36. — Colonne ou tour de Solvay pour la carbonatation de la saumure ammoniacale.
Fig. 37. — Faux-fond perforé ou tamis de la colonne Solvay.
Fig. 38. — Mode de fixation et d'assujettissement des faux-fonds de la colonne Solvay.

Il a paru récemment des figures, dans lesquelles la construction semble changée. Tandis que, d'après la description du brevet, la colonne se compose de 12 tronçons avec 21 faux-fonds perforés ou tamis, dans LUNGE (*loc. cit.*, p. 50), il y a 15 tronçons avec 13 tamis. PICK [1] représente une colonne de 18 tronçons avec 30

[1] PICK, *Die Alkalien*. Wien, HARLEBEN Verlag.

Digitized by Google

tamis. Toutefois, le nombre des tronçons n'offre pas une très grande importance. Dans tous les cas, il varie avec l'importance de la production, et on peut, s'il est besoin, en augmenter le nombre. La construction intérieure offre plus d'importance. Dans les figures données par Lunge, les faux-fonds perforés sont beaucoup plus éloignés les uns des autres que dans celles de Pick ; il semble aussi que dans les figures de ce dernier ils ont une autre forme, mais le dessin ne permet pas de reconnaître facilement s'il en est réellement ainsi.

Relativement à la hauteur de la colonne et à son diamètre, les indications sont assez concordantes. D'après ces indications, la tour avait au début une hauteur de 11 à 12 m. environ et un diamètre de 1400 mm. ; plus tard, ces dimensions ont été élevées à 18-20 m. et 2000 mm. [1]. D'après différentes communications, Solvay a autrefois choisi un diamètre plus petit, parce que, avec un diamètre plus grand, le refroidissement pendant la précipitation était trop difficile. Solvay n'avait autrefois recours qu'au refroidissement extérieur par arrosage de la tour. Aujourd'hui, les fabriques qui travaillent avec des tours de Solvay refroidissent d'après le système de Cogswell (voy. les fig. 26 à 29).

Le refroidissement ne serait donc pas un obstacle à l'emploi de colonnes d'un grand diamètre. Il est cependant encore des circonstances autres que le refroidissement qui s'opposent au choix d'un diamètre de n'importe quelles grandes dimensions. Avec une grande section de la tour de précipitation, cela est du reste applicable à presque toutes formes de colonnes, il est difficile de répartir les gaz uniformément et aussi de régler convenablement le mouvement du liquide. Mais alors il se produit facilement des obstructions et des irrégularités dans le travail. Il semble aussi que Solvay ne dépasse pas la limite de 2000 mm. et aime mieux employer plusieurs tours.

La figure 37 représente les faux-fonds perforés, tels qu'ils sont représentés dans le brevet de 1877 et la figure 38 le mode de

[1] Bradburne, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 81. — Jurisch, *Zeitschrift f. angew. Chemie*, 1896, p. 717.

Digitized by Google

fixation des faux-fonds et leur assujettissement au moyen des tiges G, G... La dernière disposition était un perfectionnement de la première et elle était employée comme telle, mais elle est actuellement délaissée.

La saumure ammoniacale entre dans la colonne vers la moitié de sa hauteur [1], comme le montre le dessin, par un tuyau muni en R d'un clapet de retenue. Dans la colonne, la solution est refoulée vers le haut par le gaz arrivant à sa rencontre et elle descend ensuite peu à peu vers la partie inférieure.

Comme la solution arrive sous une pression uniforme déterminée, parce qu'elle s'écoule d'un vase établi à une certaine hauteur, le niveau du liquide dans la colonne doit toujours être le même. La solution ammoniacale ne doit pas pénétrer par le haut, parce que autrement de l'ammoniac et du carbonate d'ammonium sont entraînés dans le tube abducteur, par lesquels les gaz se dégagent. Supérieurement, arrive dans la colonne de la saumure purifiée, n'ayant qu'une très faible teneur en ammoniac. Cette saumure lave les gaz venant à sa rencontre et leur enlève les combinaisons ammoniacales qu'ils renferment.

Il est dit que la saumure ammoniacale doit d'abord monter dans la colonne, après son entrée dans celle-ci ; mais cela n'est pas très compréhensible. Comme elle doit ensuite s'écouler vers le bas, il se produirait, avec un travail continu, des contre-courants, qui devraient certainement amener des perturbations.

Si Solvay attribue une très grande importance à ce que la saumure ammoniacale n'entre pas dans la colonne par en haut, mais plus bas, parce que autrement l'ammoniac et le carbonate d'ammonium sont entraînés par les gaz se dégageant dans le tube adducteur, cela est tout à fait compréhensible. Tout industriel s'occupant de la fabrication de la soude à l'ammoniaque sait que, d'une eau salée contenant beaucoup d'ammoniac libre ou du carbonate d'ammonium et qui s'échauffe fortement par l'absorption de l'acide carbonique, des combinaisons d'ammonium se volatilisent, surtout lorsqu'on y fait passer un courant de gaz intense.

[1] D'après d'autres figures, à peu près à la hauteur des deux tiers de la colonne.

Digitized by Google

Mais c'est précisément pour cela que la saumure ammoniacale, après son entrée dans la colonne à peu près aux deux tiers de sa hauteur ne doit pas monter vers le haut. Autrement, la saumure fortement ammoniacale se mélangerait avec l'eau salée peu chargée d'ammoniac destinée au lavage et cette eau salée mixte ne serait plus alors convenable pour un bon lavage des gaz sortants.

Dans le procédé de lavage des gaz à la partie supérieure de la colonne, dont il vient d'être question, la teneur de la saumure ammoniacale en gaz ammoniac est abaissée par suite du mélange avec l'eau salée servant au lavage. C'est une circonstance qui doit immédiatement attirer l'attention. Elle explique pourquoi une grande partie seulement, mais non la totalité de la saumure que l'on emploie, est transformée en saumure ammoniacale. Mais cette dernière reçoit une teneur pour cent en ammoniac plus élevée que ce n'est à proprement parler nécessaire. Elle est ensuite, par l'eau salée ayant servi au lavage, ramenée à la teneur convenable.

Aujourd'hui, on procède de cette manière partout où la carbonatation est effectuée dans des colonnes et où l'on introduit dans celles-ci une saumure qui renferme beaucoup d'ammoniac libre. Fassbender[1] emploie, par exemple pour 10000 kg. de soude, 65,4 m^3 de saumure avec 7 p. 100 d'ammoniac et il prend pour le lavage 11,3 m^3 de saumure purifiée ordinaire ne contenant par m^3 que 2,3 kg. d'ammoniac (à l'état de carbonate). La saumure totale a donc après le mélange une teneur en ammoniac de 6,3 p. 100 en nombre rond.

D'après le brevet du 27 novembre 1877, Solvay opère encore d'une autre façon. Afin de rendre plus parfaite la carbonatation de la saumure ammoniacale, il dit qu'un traitement par l'acide carbonique doit avoir lieu avant l'introduction de la saumure dans la tour. A cet effet, de l'acide carbonique pur doit être introduit dans le compartiment supérieur de la colonne de distillation, afin d'y transformer le gaz ammoniac en carbonate d'ammonium. C'est sous cette forme que l'ammoniac est ensuite

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893, p. 139 et suiv.

Digitized by Google

absorbé par la saumure. Il est évident que si l'acide carbonique est introduit en quantité insuffisante, il arrive de cette manière dans la colonne une saumure ammoniacale, qui ne contient pas du tout ou seulement peu d'ammoniac libre. Mais alors, à mon avis, il n'est plus nécessaire de faire arriver la saumure aux deux tiers de la hauteur de la colonne. L'entrée de l'eau salée peut avoir lieu dans l'un des tronçons supérieurs, parce qu'il ne se produit plus un échauffement assez grand pour qu'il soit entraîné avec les gaz une grande quantité de carbonate d'ammonium.

Un seul tronçons serait peut-être alors suffisant pour le lavage. Il est dificile de dire comment Solvay procède réellement [1]. Les deux modifications qui viennent d'être décrites, peuvent bien être appliquées, et toutes les deux elles sont même pratiques, suivant les circonstances. Cependant, je donnerais plutôt la préférence au premier procédé, ou bien dans le second je n'emploierais pas d'acide carbonique *pur*, mais je traiterais la saumure ammoniacale de la façon décrite plus haute, par l'acide carbonique sortant.

Dans l'introduction à ce chapitre, nous avons fait remarquer que la principale difficulté dans le travail d'un appareil à colonne pour la précipitation résulte de la facilité avec laquelle les tamis, etc. peuvent s'obstruer. Il semble presqu'impossible de construire pour cet objet une colonne dans laquelle les obstructions soient complètement évitées. Solvay lui-même n'y est pas parvenu ; sa tour doit, bien plus fréquemment que toutes les deux ou trois semaines, comme il le dit, être mise hors de service et nettoyée. Mais c'est déjà un beau résultat d'avoir construit une colonne pouvant travailler pendant trois semaines

[1] Il a paru dans différentes publications sur le procédé Solvay des communications tout à fait contradictoires. Cela s'explique tout naturellement par ce fait que Solvay a continuellement fait subir à son procédé des modifications et des perfectionnements nouveaux. D'un autre côté, il a fréquemment indiqué pour une seule et même opération différentes manières de procéder, et cela, à ce qu'il semble, pour cacher le procédé qu'il emploie réellement. Beaucoup d'indications de Solvay, par exemple, dans les descriptions du brevet allemand du 27 novembre 1877, sont très obscures et même incompréhensibles pour les professionnels.

Digitized by Google

sans qu'il s'y produise de perturbations, car il est arrivé fréquemment que des colonnes de précipitation qui venaient d'être construites, s'obstruaient si souvent qu'un travail régulier était tout à fait impossible. SOLVAY n'aura pas non plus été plus heureux au début, car il a été dit qu'il fut obligé de reconstruire plusieurs fois sa première installation de Couillet, jusqu'à ce qu'il eût obtenu un résultat favorable.

S'il est agréable qu'une colonne puisse rester en travail pendant un long temps, sans avoir besoin d'un nettoyage, le travail est aussi par cela même bon et sûr. Pour cela, nous admettons qu'on a toujours à sa disposition une tour de réserve. Mais cette disposition s'adapte mal à une petite fabrication avec travail régulier à l'aide d'une seule colonne, car alors la réserve devrait être égale à 100 p. 100 du dispositif de précipitation tout entier. Il en est tout autrement pour les fabriques géantes de SOLVAY, qui possèdent, d'après les différentes indications, une tour de réserve pour 4-6 tours ; les frais de l'installation ne sont alors relativement que peu accrus.

On a déjà dit précédemment que c'est déjà un grand avantage lorsqu'une colonne de précipitation peut travailler d'une façon continue pendant quelques semaines, sans qu'il se produise de perturbations, ce à quoi SOLVAY est arrivé avec sa tour. Examinons maintenant comment il travaille. Comme le montre la figure 37, les faux-fonds perforés ou tamis sont faits de façon que sur les bords les trous soient prolongés jusqu'à la périphérie de telle sorte qu'il se trouve ici des fentes ouvertes, qui représentent une section beaucoup plus grande que le même nombre de trous. Le travail doit marcher de façon que les gaz montent par les trous des tamis, pendant qu'à la périphérie la solution descend vers le bas par les fentes. Ces larges fentes remplacent donc dans la tour de SOLVAY, les tuyaux de trop-plein en usage dans d'autres colonnes. Plus tard, SOLVAY a supprimé les fentes des tamis, mais alors ceux-ci ont un diamètre plus petit que la colonne [1], de façon qu'entre leur périphérie et les parois de

[1] Voy. la figure dans LUNGE, *loc. cit.*, p. 10.

Digitized by Google

la colonne il y ait un espace libre, par lequel la solution peut passer. Cette modification empêche la perturbation dans le travail, pouvant résulter de l'obstruction des fentes. La solution s'écoulant sur les bords d'un tamis arrive sur la cloison qui se trouve au-dessous, et de cette cloison, elle s'écoule par son ouverture centrale sur le tamis placé au-dessous, et sensiblement sur le milieu de ce dernier. Comme le tamis est bombé (il a la forme d'un segment de sphère), le liquide s'y répartit uniformément de tous les côtés, et pendant ce temps il est traversé par les gaz ascendants finement divisés.

La tour de Solvay se distingue nettement de la plupart des autres systèmes à colonne par ses tamis *bombés* et par l'absence de tuyaux de trop-plein. La voussure des tamis a pour but notamment d'empêcher des cristaux de bicarbonate d'adhérer en quelques points du tamis, ce qui évidemment ne peut pas avec cette forme arriver aussi facilement qu'avec des tamis plans.

Avec un tamis bombé, les tubes de trop-plein ne peuvent pas convenir, car si on voulait munir d'un tuyau de trop-plein un pareil tamis, il faudrait le placer à la périphérie, et le tamis devrait joindre la paroi de la colonne. Mais alors un grand nombre de tuyaux serait nécessaire, ou, sans cela, il se déposerait sur la paroi un anneau épais de bicarbonate. L'ouverture du tamis à la périphérie, afin de donner passage à la solution, était donc, évidemment, ce qu'il y avait de mieux.

En montant dans la tour de Solvay, les gaz arrivent par l'ouverture centrale au-dessus du milieu du tamis, par conséquent en son point le plus haut. Comme le courant gazeux doit être assez intense pour que les trous qui se trouvent en ce point ne puissent pas le laisser passer, les gaz se disséminent uniformément vers la périphérie, où peu à peu ils se dégagent par les trous qu'ils rencontrent sur leur chemin.

Mais c'est toujours dans le milieu qu'il passera le plus de gaz, et c'est pour cela que les trous moyens sont ceux qui s'obstruent le moins facilement. Il faut admettre que l'incrustation des tamis procède de leur bord vers l'intérieur.

Dans une colonne, comme la tour de Solvay, dans laquelle

Digitized by Google

toutes les cloisons sont ouvertes, les solutions y pénétrant, si un courant gazeux n'arrive pas à sa rencontre, coulent directement vers le bas, sans se disséminer sur la surface entière des tamis, et cette dissémination se fera encore moins avec des tamis plats. Mais dans la tour de Solvay l'écoulement de la solution à travers les tamis n'est gêné que par les gaz arrivant en sens inverse. Si ces gaz traversent la tour en un courant faible, ils n'empêcheront que partiellement le passage de la solution à travers les trous des tamis. Si au contraire le courant gazeux est trop intense, les gaz ne peuvent plus monter vers le haut de la colonne seulement par les trous des tamis, ils passent par les ouvertures périphériques et s'opposent alors à l'écoulement de la solution. Avec un courant gazeux d'une très grande intensité, toutes les ouvertures pourraient être occupées par les gaz, ce qui empêcherait complètement l'écoulement de la solution, qui pourrait ainsi être refoulée supérieurement en dehors de la colonne. Cet accident peut également se produire lorsque les trous des tamis s'obstruent.

De ce qui précède, il résulte qu'il est très important de déterminer exactement les dimensions qui conviennent aux différentes parties de la colonne ou de régler exactement la marche des pompes à air qui refoulent les gaz dans la colonne. Le premier point est le plus essentiel, parce que la pompe à air doit fournir une quantité déterminée de gaz du four à chaux et cette quantité ne peut pas être beaucoup dépassée.

Solvay a aussi indiqué que, pendant le travail de la colonne, le liquide ne doit pas s'écouler inférieurement de façon continue, mais que son écoulement doit être quelquefois interrompu ; de même, les gaz doivent être introduits d'une façon intermittente. Cela a pour but d'empêcher l'adhérence des dépôts de bicarbonate. Comme le fait remarquer Lunge (*loc. cit.*), on a abandonné cette manière de procéder, parce qu'elle ne s'est pas montrée convenable. Dans le fait, on ne peut pas admettre que l'incrustation des trous des tamis, dont l'accroissement n'a lieu que lentement, puisse ainsi être empêchée. Mais les dépôts de bicarbonate pourraient de cette façon être remis en suspension.

La tour de Solvay travaillerait de la manière qui vient d'être

Digitized by Google

décrite, si le travail doit être effectué exactement comme l'indiquent les colonnes. Il faut admettre en outre que le liquide ne remplit pas tout l'espace, mais qu'entre les différents tamis il se trouve une couche d'air, de sorte que les différents compartiments sont ainsi séparés les uns des autres. Le courant liquide devrait alors être réglé de telle sorte qu'il n'entre pas plus de solution qu'il n'en est évacué inférieurement. Il ne doit jamais passer à travers la tour plus de solution qu'il n'en peut suinter ou couler en minces filets par les fentes des tamis ou les trous de la périphérie.

Le tour de Solvay *peut* travailler de cette manière, et c'est bien ainsi qu'elle a travaillé ; cependant, en général, le travail est conduit d'une autre façon. La tour est presque complètement remplie de liquide, de sorte que celui-ci forme une colonne ininterrompue. Au premier coup d'œil, on pourrait croire que, dans ce cas, la tour de Solvay ne se distingue que par une autre forme, mais non pas par son mode d'action, des vases à travail intermittent ordinairement usités, lorsque ceux-ci, comme c'est fréquemment le cas, sont munis de faux-fonds perforés.

Cependant, en y regardant de plus près, on trouve qu'il y a une différence très grande dans tout le mode d'action. Cette différence résulte surtout du rapport du diamètre à la hauteur. Tandis que dans la chaudière à précipitation ordinaire, par suite de son grand diamètre par rapport à sa faible hauteur, il y a un mélange continuel de tout son contenu liquide, même en présence de faux-fonds perforés, cela n'est plus possible avec le système de Solvay.

Par suite de la section relativement petite, de la disposition de l'appareil tout entier et de la forme des tamis, les gaz ascendants ne peuvent pas entraîner avec eux vers le haut le liquide qu'ils traversent et le mélanger avec la solution supérieure. La tour, bien qu'elle représente un vase complètement ouvert à l'intérieur, agit donc cependant comme une colonne. Solvay a ici résolu d'une façon tout à fait géniale le problème de créer un appareil possédant les avantages des colonnes, sans avoir le mode d'action défectueux des colonnes ordinaires, qui consiste en ce que leurs différents segments s'obstruent facilement.

Digitized by Google

D'après le brevet anglais n° 1904, de 1876, SOLVAY veut encore introduire dans le haut de la tour du sel solide [1], afin de saturer complètement la saumure. D'après LUNGE (*loc. cit.*), les fabriques de SOLVAY introduiraient de cette manière 10 à 20 p. 100 du sel total, mais d'autres fabriques auraient abandonné ce procédé.

SOLVAY, dans le brevet allemand du 27 novembre 1877, dit qu'il est très important, lors de la précipitation du bicarbonate, de s'opposer à l'échauffement du liquide. Dans ce but, il a, comme on l'a déjà dit, arrosé autrefois la tour extérieurement et aujourd'hui il a recours au refroidissement intérieur. SOLVAY voulait autrefois employer comme autre agent de réfrigération le gaz chargé d'acide carbonique refoulé dans l'appareil. Mais les explications qu'il donne à ce sujet (brevet allemand de 1877) ne sont guère compréhensibles [2], ce que LUNGE fait aussi remarquer. Voici en réalité ce qui se passe : Lors du refoulement des gaz du four à chaux au moyen de la pompe à air, une partie de la chaleur latente des gaz devient libre et peut être entraînée par l'eau de réfrigération. Si alors les gaz se dilatent de nouveau dans la colonne, ils réabsorbent la chaleur qui leur a été enlevée par le refroidissement [3]. Ils soustraient cette chaleur au liquide et produisent sur ce dernier une action réfrigérante. Mais cette action, à la pression de 1,5 à 2,5 atmosphères, à laquelle SOLVAY travaille, est très loin d'être suffisante pour remplir complètement le but.

Si maintenant, dans des vases particuliers, on comprime encore plus fortement les gaz que cela n'est nécessaire pour les faire passer à travers la colonne, par exemple, à 6 atmosphères environ, on peut de cette façon augmenter beaucoup l'effet frigorifique, mais la réfrigération effectuée de cette manière est bien plus coûteuse. Une autre raison parle aussi contre ce procédé. Si l'on devait ainsi refroidir complètement, la solution ne s'échaufferait pas, mais c'est ce que l'on désire, car c'est précisément par le refroidissement de la solution chaude, comme cela a

[1] Voy. aussi JURISCH, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, p. 688.
[2] Cela vient peut-être de l'inexactitude de la traduction.
[3] Sur ce phénomène repose le principe des machines à glace.

Digitized by Google

lieu autrement, que l'on obtient du bicarbonate en gros grains. Dans le fait, les fabriques de SOLVAY travaillent aussi aujourd'hui avec réfrigération intérieure au moyen d'eau froide, d'après le brevet de COGSWELL [1].

Dans le brevet allemand de 1877, SOLVAY dit que sous l'influence du refroidissement il se précipite facilement du chlorure d'ammonium, qui vient se mélanger avec le bicarbonate. Pour éviter cet inconvénient, SOLVAY n'introduit pas les gaz dans la tour tout à fait au bas de celle-ci, mais à une certaine hauteur, et il place au-dessous de l'orifice d'entrée des gaz un serpentin, afin de réchauffer le liquide, et par suite de redissoudre le chlorure d'ammonium.

Avec cette manière de procéder, il se dissoudra aussi très facilement du bicarbonate. SOLVAY l'a, il est vrai, abandonné ultérieurement et il opère de façon à ne pas refroidir le liquide assez fortement pour que du chlorure d'ammonium puisse se précipiter.

On ne sait rien de précis relativement à la concentration des solutions employées par SOLVAY ; les indications sont contradictoires. Tout ce que l'on peut dire, c'est que la solution doit être constamment maintenue concentrée en sel, car il est encore introduit du sel solide à la partie supérieure de la tour d'absorption. Il semble que la teneur en ammoniac s'élève de 6 à 7 p. 100, et qu'elle est carbonatée, jusqu'à ce que par titrage on puisse encore trouver une teneur en alcali correspondant à -1,5 p. 100 AzH^3.

Appareil à précipitation de Honigmann. — M. HONIGMANN, de Grevenberg, près d'Aix-la-Chapelle, s'est acquis un grand mérite en introduisant en Allemagne la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Dans le brevet allemand du 18 juillet 1880, il est décrit un appareil à colonne particulier pour la précipitation du bicarbonate ; cet apparcil est représenté par les figures 39 et 40. HONIGMANN, dans son brevet, le décrit de la manière suivante :

« L'appareil à précipitation est un cylindre de 2 à 5 m. de dia-

[1] Voy. Chap. II. p. 96.

Digitized by Google

mètre et de 8 à 10 m. de hauteur ; il est muni intérieurement de cloisons inclinées percées de trous suivant une ligne horizontale, disposition au moyen de laquelle les gaz traversent successivement les différents compartiments B_1, B_2, B_3 et B_4. On obtient de cette façon une bonne absorption de l'acide carbonique ; il est aussi possible de refroidir, à l'aide des tubes réfrigérants W et W_1, la solution presque saturée d'acide carbonique et la solution tout à fait fraîche, pendant que dans les compartiments moyens la température s'élève par suite de l'absorption de l'acide carbonique.

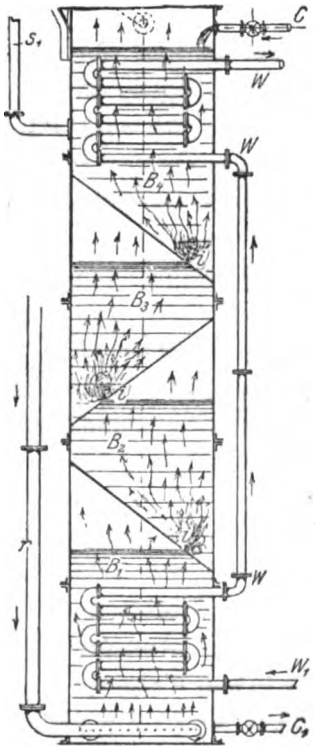


Fig. 39. — Appareil à précipitation d'Honigmann ; coupe verticale.

Il est important, pour la séparation du bicarbonate de la solution de sel ammoniac et aussi pour le traitement ultérieur pour soude du bicarbonate, que ce dernier soit précipité à l'état de gros grains.

Lorsqu'on précipite les solutions à froid, on obtient presque toujours un produit boueux, difficile à traiter. C'est pour cela qu'on sépare les solutions dans le cylindre au moyen de simples cloisons inclinées et l'on peut alors refroidir aussi bien la solution finie que la solution fraîche.

La première est refroidie pour rendre la précipitation aussi complète que possible, et la seconde afin qu'il soit entraîné aussi peu que possible d'ammoniac avec les gaz sortant du cylindre.

Dans les compartiments moyens, au contraire, la température s'élève d'elle-même à 40° et au-dessus, par suite de l'absorption de l'acide carbonique ».

Le dessin ne permet pas de se rendre compte des dimensions ainsi que de certaines particularités du dispositif. Mais, si réelle-

Digitized by Google

ment celui-ci n'est pourvu que de trois cloisons perforées inclinées, c'est certainement trop peu ; on peut aussi se demander si une inclinaison aussi forte des cloisons est bien convenable. Dans tous les cas, le principe est bon ; des faux-fonds perforés inclinés ne s'obstruent pas aussi facilement que des tamis horizontaux. Ils doivent agir tout aussi bien que les segments de sphère de Solvay et ils doivent répartir le liquide encore plus uniformément que ces derniers.

Cependant, Honigmann, dans le dessin qui accompagne le brevet en question, n'a indiqué sur les tamis qu'une seule série de trous, ce qui rend impossible une bonne dissémination des gaz. Des ouvertures particulières pour le passage du liquide ne sont pas non plus indiquées sur les tamis. Si le liquide et les gaz doivent passer ensemble par les mêmes ouvertures, le travail ne peut pas être rationnel. En outre, d'après le dessin, le bicarbonate doit s'accumuler sur les points les plus bas des cloisons inclinées, parce qu'il n'est indiqué dans ces points aucune ouverture, par laquelle il puisse passer et tomber au fond du cylindre. Il est probable que l'appareil est, en réalité, autrement construit.

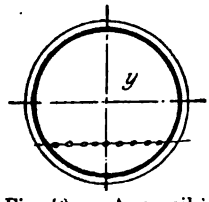


Fig. 40. — Appareil à précipitation d'Honigmann ; coupe horizontale.

Les indications données, dans la description d'Honigmann citee plus haut, relativement à la formation du bicarbonate en gros cristaux, sont tout à fait conformes à la réalité.

Les gaz se dégageant de l'appareil de précipitation doivent traverser un appareil à absorption établi au-dessus de ce dernier ; dans cet appareil, construit d'une façon particulière, les gaz sont dépouillés de la majeure partie de l'ammoniac.

Il ne semble pas qu'Honigmann se soit servi pendant longtemps de l'appareil qui vient d'être décrit. Dans les fabriques qui sont établies d'après le procédé d'Honigmann, on a employé pour la précipitation du bicarbonate des chaudières cylindriques simples, avec la partie inférieure conique.

Digitized by Google

Colonne de Schreib avec tamis inclinés. — Le principe de l'établissement des tamis en position inclinée est tout à fait rationnel. Il me semble qu'une colonne avec tamis inclinés, comme celle qui est représentée schématiquement par les figures 41 et 42, devrait convenir pour la précipitation du bicarbonate. Dans ce dispositif, les gaz passeraient par les tamis, pendant que la solution avec le bicarbonate qu'elle tient en suspension descendrait vers le bas par les ouvertures *a*. Au-dessous de celles-ci, les tamis ne sont pas pourvus de trous dans la partie qui leur correspond, afin qu'en ce point les gaz ne puissent pas sauter un compartiment.

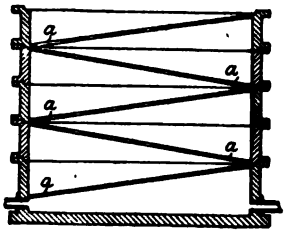


Fig. 41. — Colonne avec tamis inclinés de Schreib.

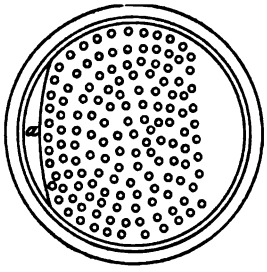


Fig. 42. — Tamis inclinés de la colonne de Schreib.

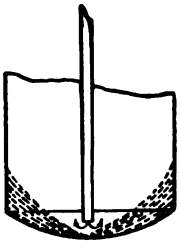


Fig. 43. — Chaudière à fond bombé; figure schématique.

Colonne de Schreib avec fonds coniques. — Si la précipitation du bicarbonate est effectuée dans une chaudière cylindrique de grand diamètre, avec fond plat ou bombé, on remarque qu'en faisant arriver le courant gazeux en un seul point le précipité ne peut pas se maintenir en suspension dans toute la section. Il se produit, comme le montre la partie pourvue de hachures de la figure 43, une accumulation de bicarbonate, qui forme un dépôt adhérent. Cela explique pourquoi, dans la pratique, on a donné de prime abord à ces vases une forme conique dans leur partie

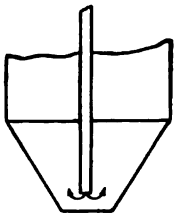


Fig. 44. — Chaudière à fond conique; figure schématique.

Digitized by Google

inférieure, comme le montre la figure 44. C'est pour cela que souvent on emploie aussi, dans le procédé à l'ammoniaque, des chaudières de cette construction pour la précipitation du bicarbonate, aussi bien que pour la distillation des solutions de chlorure d'ammonium. Dans les deux cas, on a recours à ces chaudières afin d'éviter l'accumulation de précipités.

Ce principe peut aussi être mis à profit pour les appareils à colonne. C'est pour cela que l'auteur a fait établir par la Société Calow et Cie, à Bielfeld, une colonne avec fonds coniques[1]. La figure 45 représente une colonne combinée, dont les cinq tronçons inférieurs sont pourvus de fonds coniques. Elle réunit les avantages des colonnes, par conséquent le principe du contre-courant, à la construction simple des vases. Une obstruction est à peine possible, parce que les fonds n'ont pas de trous comme les tamis ; les larges tubes (il y en a un dans chaque tronçon) ne peuvent pas s'obstruer.

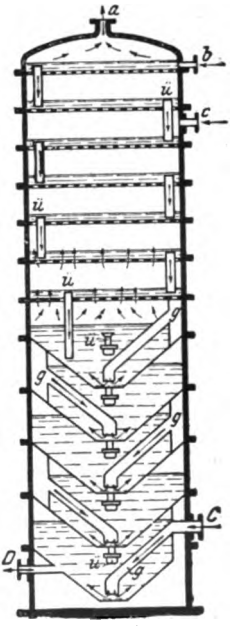


Fig. 45 — Colonne avec fonds coniques de Schreib.

Toutefois, dans les tronçons avec partie inférieure conique, le mélange des gaz avec le liquide n'est pas aussi intime qu'avec des tamis. Cette circonstance n'a cependant pas une très grande influence. La pratique a montré qu'on peut même très bien se contenter de vases simples, mais il vaut mieux en pareil cas les combiner avec une colonne. On établit alors la colonne de façon qu'elle ne reçoive que la solution qui est moins saturée d'acide carbonique, qui, par conséquent, ne laisse se séparer que peu de bicarbonate. La colonne se trouve alors à l'extrémité du système, c'est-à-dire dans le point le plus éloigné de l'entrée du courant gazeux. Conformément à ce principe, on peut aussi combiner la colonne à fonds coniques avec une

[1] Brevet allemand n° 70169.

Digitized by Google

colonne à tamis, comme le montre la figure 45. Les tronçons supérieurs sont munis de tamis ; les gaz chargés d'acide carbonique y sont utilisés aussi complètement que possible ; la formation du bicarbonate a surtout lieu dans les tronçons inférieurs, où il n'y a à craindre aucune obstruction. Le nombre des tronçons est en réalité plus grand qu'il n'est indiqué dans la figure.

Les tronçons avec partie inférieure conique peuvent avoir une plus grande capacité que dans d'autres systèmes de colonne ; le liquide à saturer peut, par suite, y séjourner pendant un temps relativement long. La plus grande capacité de la colonne fait aussi qu'on n'a pas besoin de refroidir le liquide aussi rapidement que dans d'autres colonnes. On peut, par suite, obtenir plus facilement un bicarbonate en gros cristaux, ce qui doit être considéré comme très important. De nombreux systèmes de colonnes fournissent un bicarbonate très fin, boueux, que l'on a beaucoup de peine à laver. Suivant Hallwell [1], il y a des fabriques qui n'ont pas hésité, afin d'éviter la production de ce bicarbonate boueux, à abandonner les colonnes pour les remplacer par des vases simples.

Dans la colonne représentée par la figure 45, on n'a pas dessiné le dispositif de réfrigération ; ce dispositif consiste en deux serpentins, dont l'un se trouve dans le tronçon supérieur, l'autre dans la partie inférieure. Lorsqu'elle a de grandes dimensions, la colonne reçoit en outre inférieurement un tronçon réfrigérant particulier, de façon que la solution sortant de l'appareil puisse être suffisamment refroidie. Le seul examen du dessin suffit pour faire comprendre le mode de fonctionnement de cette colonne. La saumure ammoniacale est introduite en *c* et, en *b*, arrive de la saumure fraîche ; C est l'entrée des gaz et D le tuyau de sortie de la solution. La voie suivie par les gaz et par la saumure dans la colonne est indiquée par les flèches.

Il y a encore en usage dans la pratique d'autres modes de construction de colonnes, dans la description desquels je ne puis

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1894, p. 786.

Digitized by Google

entrer. Les exemples précédents suffisent bien pour les systèmes, dans lesquels les gaz exercent en même temps une action mécanique, en agitant le liquide et maintenant ainsi les précipités en suspension.

Colonne avec agitateur mécanique. — Comme on l'a déjà dit précédemment, on a également construit des colonnes basées sur un autre principe, c'est-à-dire avec agitateurs mécaniques.

Une pareille colonne est représentée par les figures 46 et 47. Elle se compose d'un tronçon inférieur de diamètre relativement grand, de 2500 mm. environ, et de 10-12 tronçons plus petits, de 1250 mm.[1]. Dans chaque tronçon, se trouve un fond horizontal, pourvu dans son milieu d'une ouverture centrale. La colonne est traversée dans toute sa hauteur par une forte tige S, qui est armée d'un certain nombre de plateaux ronds T, et il y a un plateau entre deux fonds. Ceux-ci, de même que les plateaux, sont munis de chevilles plates *i*, *i*..., placées obliquement par

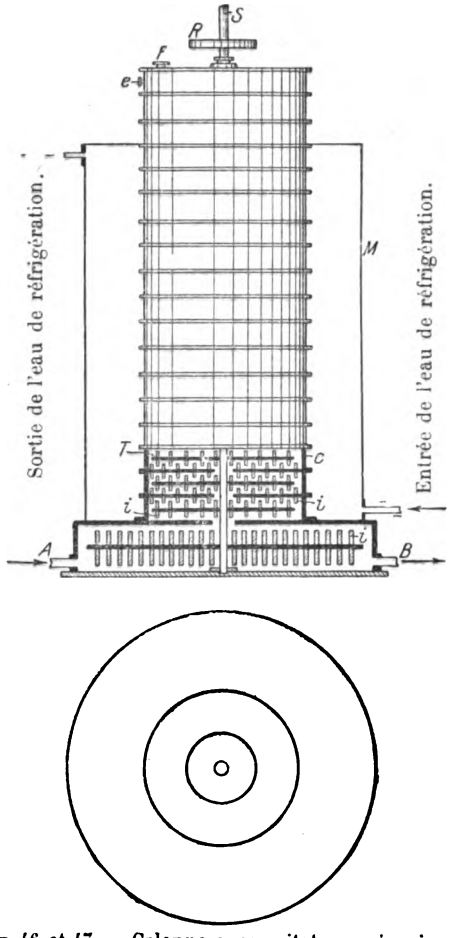


Fig. 46 et 47. — Colonne avec agitateur mécanique, d'après de Grousilliers.

[1] Ces dimensions peuvent être différentes. Je ne les donne que pour indiquer le rapport entre les deux diamètres.

Digitized by Google

rapport à la direction de la rotation des plateaux. Si maintenant on met la tige S en mouvement (au moyen de la poulie R, actionnée par une courroie sans fin), les chevilles produisent l'effet d'une hélice et poussent la solution avec les cristaux de bicarbonate sur les plateaux vers l'extérieur et sur les fonds vers l'intérieur et la font, par conséquent, descendre vers le bas de la tour. Si les chevilles sont très rapprochées les unes des autres et si leurs extrémités arrivent à une très faible distance des surfaces des plateaux et des fonds, il ne peut pas adhérer de bicarbonate, parce que celui-ci est constamment râclé. Mais il n'en est ainsi que lorsque l'agitateur marche régulièrement. Dans la pratique, il arrivait, avec cet appareil, que précisément l'agitateur s'arrêtait fréquemment, la courroie sans fin glissait ou tombait. Le renforcement de la transmission mécanique produisait la rupture des chevilles et des bras. Cela tenait à ce que les dépôts cristallins étaient trop durs et trop adhérents. En un mot, le dispositif ne se montra pas convenable, parce qu'il se produisait de nombreux arrêts. En outre, l'absorption de l'acide carbonique n'était pas en réalité aussi bonne qu'on s'y attendait.

Si l'on examine l'appareil avec attention, on trouvera qu'il se distingue d'autres colonnes non seulement par l'agitateur, mais encore par son travail tout entier. Si dans une colonne ou un autre appareil de précipitation les gaz doivent en même temps agir mécaniquement, ils doivent traverser le liquide dans un état de division plus ou moins grand. Il se produit alors un mélange très intime. On peut se représenter ce processus de la manière suivante.

Si des gaz finement divisés sont refoulés à travers un liquide de façon à ce qu'il se forme une mousse régulière, la surface du liquide, qui est mise en contact avec les gaz, est ainsi considérablement accrue. Chaque bulle est une sphère remplie de gaz ; plus les bulles sont petites, plus est grande relativement la surface interne de la bulle, c'est-à-dire du liquide par rapport à son contenu, par conséquent par rapport au gaz. Dans l'appareil représenté par les figures 46 et 47, les gaz ne sont pas refoulés à

Digitized by Google

travers le liquide, ils ne font que passer au-dessus de sa surface.

En tout cas, la solution est étalée en une couche très mince sur les nombreux fonds et plateaux et les bras agitateurs, ce qui facilite l'absorption. En outre, par l'action de ces derniers, une partie de la solution est projetée de tous côtés et ainsi assez finement divisée et mélangée avec les gaz ; toutefois, la surface qui est ainsi mise en contact avec les gaz, n'est pas aussi grande que lors du refoulement des gaz à travers la solution, en se servant de faux-fonds perforés.

Si l'on veut obtenir un effet analogue, il faut faire tourner l'agitateur très rapidement, de façon à arriver jusqu'à pulvériser le liquide, mais alors il est consommé beaucoup de force. Il est vrai que, dans ce cas, on économise de la force d'une autre manière, puisque le refoulement des gaz est supprimé. Dans un appareil comme celui qui est représenté par les figures 46 et 47, il n'y aura à surmonter qu'une contre-pression de 1/4 d'atmosphère, et il est même possible de la diminuer encore en modifiant la construction de l'appareil. Cependant, la consommation de force des appareils agitateurs et la force nécessaire pour le refoulement des gaz se font à peu près équilibre.

Dans l'appareil que représentent les figures 46 et 47, le refroidissement est produit par une couche d'eau, qui se trouve entre l'enveloppe M et la colonne et qu'on peut renouveler continuellement en faisant arriver de l'eau fraîche à la partie inférieure de l'enveloppe M et faisant écouler l'eau réchauffée à sa partie supérieure. La saumure ammoniacale est introduite en *e*, tandis que par B s'écoule la solution traitée. Les gaz chargés d'acide carbonique pénètrent en A et sortent de l'appareil en F.

L'appareil que Unger [1] propose dans le brevet allemand n° 2295, du 25 novembre 1877, est tout à fait analogue à celui qui vient d'être décrit ; il peut avoir servi de modèle à l'appareil représenté par les figures 46 et 47. C'est de Grousilliers qui m'a fait connaître ce dernier ; il avait choisi des appareils sembla-

[1] R. Wagner, *Jahresbericht des chem. Technologie*, 1879, p. 298.

Digitized by Google

bles pour une fabrique établie par lui. Mais, dans ce temps, les appareils ne se sont pas montrés convenables.

Appareils de la Société anonyme de produits chimiques de l'Est. — Laissons maintenant les appareils à colonne et passons à d'autres constructions, c'est-à-dire à celles qui se composent d'une série de vases isolés. Parmi ces dispositifs, nous devons mentionner tout d'abord les appareils de la Société anonyme de produits chimiques de l'Est, à Nancy. Ils sont représentés par les figures 48 et 49.

Le fonctionnement de l'appareil est décrit de la manière suivante : [1]

« D'un réservoir R_1 (fig. 48), dans lequel elle est maintenue à un niveau constant, la saumure ammoniacale coule sans inter-

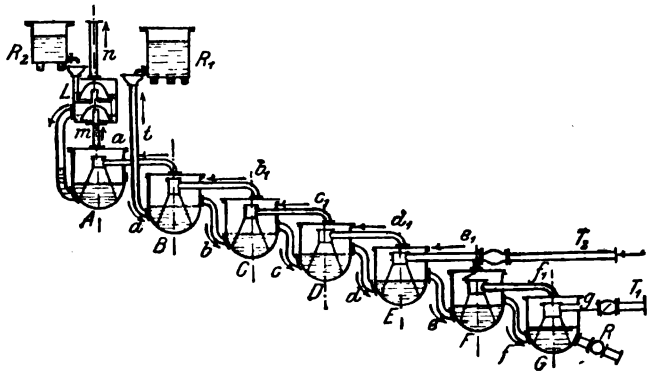


Fig. 48. — Appareil à carbonatation de la la Société de produits chimiques de l'Est ; vue d'ensemble.

ruption par le tube *t* dans l'appareil et remplit peu à peu successivement les récipients B, C, D..., jusqu'à une certaine hauteur, en passant par des tubes de trop-plein d'un récipient dans celui qui le suit immédiatement. Du dernier récipient G, dans lequel s'achève la réaction, elle est finalement évacuée de temps en temps par le robinet de vidange R. De l'appareil laveur L, qui est alimenté par un réservoir R_2, dont le contenu

[1] Brevet allemand n° 28761.

Digitized by Google

est également maintenu à un niveau constant, il coule en même temps dans le récipient supérieur A de la solution salée, qui sert à enlever aux gaz sortant de l'appareil l'ammoniac qu'ils entraînent avec eux. Cette solution salée se mélange dans le récipient B avec la saumure ammoniacale et son afflux est réglé de façon qu'elle forme toujours une fraction convenable de l'ammoniac contenu dans le mélange.

L'acide carbonique, introduit avec une vitesse déterminée, circule à travers les récipients en sens inverse de la saumure ammoniacale, il traverse finalement l'appareil de lavage L et se dégage à l'air libre par le tube *n*. L'acide carbonique pur arrive par le tube T_1, l'acide impur par le tube T_2, de sorte que ce dernier ne se mélange avec le gaz pur que lorsque de F il passe dans le récipient voisin E.

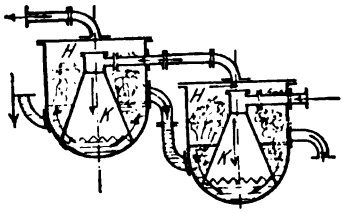


Fig. 49. — Appareil à carbonatation de la Société de produits chimiques de l'Est ; disposition intérieure des récipients.

Dans chaque récipient, le gaz arrive dans un entonnoir renversé K (fig. 49), qui est ouvert à son extrémité inférieure et dont le bord est dentelé dans toute son étendue. Dans cet entonnoir, le gaz refoule le liquide en exerçant continuellement une forte pression sur ce dernier, il le traverse (première absorption et première réaction) et le projette vivement dans l'espace H rempli de gaz (deuxième absorption et deuxième réaction), pour passer ensuite dans le récipient suivant, où il agit de la même façon. »

Autant qu'on peut en juger d'après la figure seule, ces appareils doivent bien travailler. Comparé avec le système dans lequel les vases sont placés sur le même plan (fig. 55), ce dispositif a l'inconvénient de ne pas permettre d'arrêter le travail dans l'un ou l'autre des vases en vue d'un nettoyage. Et ce dernier est quelquefois nécessaire, parce qu'il se produit parfois des obstructions, au moins dans les vases inférieurs. Cependant, il est possible, s'il y a des trous d'homme convenablement disposés, d'effectuer en pareils cas un nettoyage plus rapide et plus

Digitized by Google

complet qu'avec les colonnes. Relativement à l'absorption et à l'utilisation des gaz, ces appareils (fig. 48 et 49) tiennent le milieu entre les colonnes et le système à vases simples.

Le mode d'installation exige dans tous les cas relativement beaucoup de place et l'établissement doit aussi être assez dispendieux.

Dans le même brevet allemand de la Société de produits chimiques de l'Est, sont aussi représentées des modifications de l'appareil qui vient d'être décrit (voyez les figures 50 à 54).

Ces modifications sont décrites comme il suit :

« Les figures 50 à 54 représentent un deuxième appareil (qui est une modification du dispositif précédemment décrit) tout à fait convenable pour réaliser l'action réciproque répétée de l'ammoniac et de l'acide carbonique, et ici l'accroissement de l'effet utile est obtenu par l'augmentation du nombre des passages, par lesquels le gaz pénètre peu à peu dans chaque récipient en traversant le liquide, ainsi que de celui des chambres et des espaces dans lesquels la saumure est projetée à plusieurs reprises, afin que la saturation se poursuive.

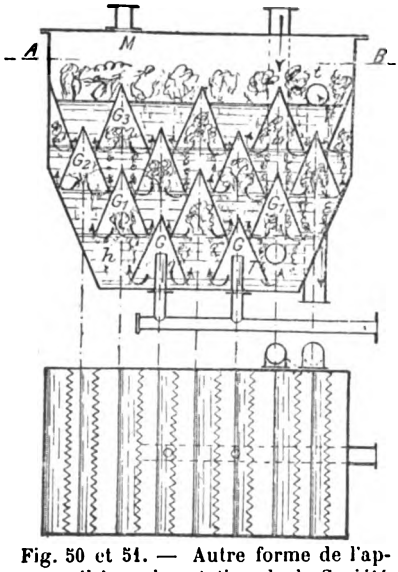


Fig. 50 et 51. — Autre forme de l'appareil à carbonatation de la Société de produits chimiques de l'Est ; coupe verticale et plan de l'un des vases.

Un des éléments de cet appareil est représenté en coupe verticale et en plan par les figures 50 et 51 ; il se compose d'un récipient clos, entre les parois duquel sont établies des rigoles en forme d'auges renversées à section en U ou en V ou d'une autre forme convenable et dont les bords inférieurs sont dentelés, ces rigoles étant disposées les unes au-dessus des autres, comme le montre la figure 50.

Digitized by Google

L'acide carbonique arrivant sous pression avec une certaine vitesse par le tube T s'échappe entre les dents des chambres G, G, il monte à travers la couche inférieure *h* de la saumure (première absorption et première réaction) et arrive ensuite dans les chambres à gaz G_1, G_1, G_1, où, grâce à sa force vive, il entraîne avec lui la saumure dans ces chambres (deuxième absorption et deuxième réaction) et par le même processus il traverse ensuite peu à peu chacune des séries de chambres G_2, G_3..., jusqu'à ce que finalement il arrive dans la partie supérieure du récipient et que, par le tube M, il passe dans l'élément suivant. La disposition et le mode de communication des éléments sont d'ailleurs les mêmes que dans l'appareil décrit en premier lieu.

Il est évident que, par suite des nombreux contacts et des projections réitérées de la saumure, on obtient dans cet appareil, même avec un très faible volume de gaz, un très grand effet utile.

Dans les figures 52 à 54, le nombre des éléments est réduit à trois. Dans le plus bas, C, on fait agir l'acide carbonique pur qui termine la réaction ; dans les deux autres, B et A, la réaction est produite par de l'acide carbonique impur, ainsi que par l'excès d'acide carbonique pur venant de C.

Les différents récipients sont remplis de saumure ammoniacale par le réservoir R_1 ; l'addition d'une certaine quantité d'eau salée est faite au moyen du réservoir R_2. L'afflux en sens contraire de la saumure et du gaz et l'afflux de l'eau salée de R_2 ont lieu en général exactement comme il a été expliqué pour l'appareil représenté par les figures 48 et 49.

Les différents vases, qui en général sont disposés comme ceux qui sont représentés dans la figure 52, ont ici une section circulaire, et les rigoles formant les chambres à gaz intérieures offrent une forme annulaire, afin de faciliter le montage et le nettoyage. Ces anneaux peuvent être simplement placés les uns sur les autres dans l'ordre qui convient, sans qu'il soit nécessaire de les fixer par un moyen quelconque.

Leur bord inférieur, afin que le gaz soit bien réparti de tous

Digitized by Google

côtés, est muni de dents, comme cela est indiqué dans la figure 51.

Au lieu de chambres annulaires, on peut aussi employer avec le même avantage des rigoles carrées ou rectangulaires ; naturellement, les vases qui reçoivent ces dernières doivent alors, au lieu de la forme cylindrique, recevoir celle d'un parallélipipède. »

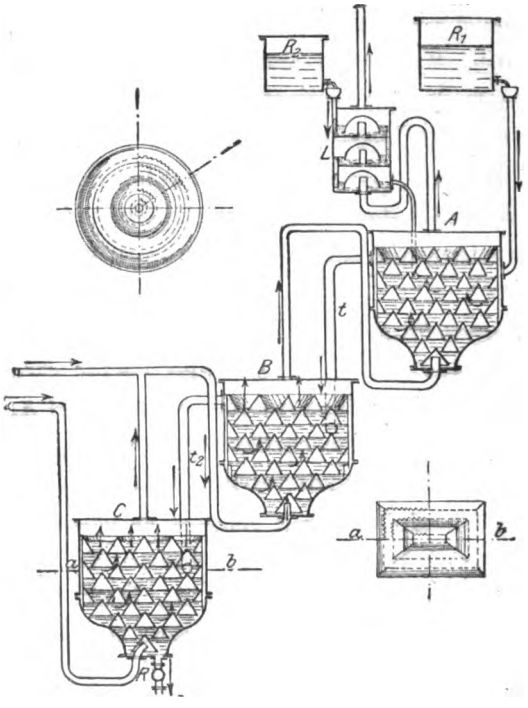


Fig. 52, 53 et 54. — Autre forme de l'appareil à carbonatation de la Société de produits chimiques de l'Est ; vue d'ensemble de l'appareil et coupes horizontales de deux vases, l'un cylindrique et l'autre rectangulaire.

Dans les dispositifs représentés par les figures 50 à 54, il devrait se produire fréquemment une accumulation de bicarbonate sur le fond et entre les différentes auges ou rigoles. Il sera difficile, du moins si l'appareil présente de grandes dimensions, de répartir uniformément les gaz. Du bicarbonate s'accumulera facilement d'un côté sur le fond et là le passage sera fermé pour les

Digitized by Google

gaz, de sorte que ces derniers ne monteront que d'un côté. Mais alors, de l'autre côté, il doit s'accumuler des quantités de plus en plus grandes de bicarbonate et avec des arrêts même de peu de durée l'autre côté s'obstruera aussi peu à peu. C'est ce qui est à craindre notamment avec des vases de forme rectangulaire ou carrée et surtout avec ceux des figures 50 et 51.

Il y a également lieu de critiquer la manière dont le tube adducteur du gaz pénètre dans chaque vase. Ce tube est introduit par-dessous et il est ouvert supérieurement. Chaque fois qu'il se produit un temps d'arrêt, ce qu'il n'est jamais possible d'empêcher, et même lorsque le courant gazeux vient à se ralentir, de la solution et du bicarbonate doivent pénétrer dans le tube et l'obstruer. Le prolongement du tube à l'intérieur, comme il est indiqué dans le dessin, ne met qu'imparfaitement à l'abri de cet accident. Si maintenant une obstruction du tube vient à se produire, il est difficile de le retirer et de le nettoyer, parce que, en pareil cas, le vase où se produit l'accident est toujours plein de solution. De pareils tubes devraient toujours pénétrer de haut en bas dans les vases, comme cela est indiqué dans les appareils représentés par les figures 48 et 49.

On a déjà démontré précédemment que, théoriquement, la colonne est le meilleur appareil que l'on puisse employer pour l'opération de la précipitation. Mais il n'en est ainsi que si elle fonctionne convenablement, et ce n'est pas toujours le cas. Même les colonnes qui travaillent le mieux ne manquent pas de s'obstruer, et avec d'autres constructions il se produit fréquemment des troubles dans le travail. C'est ce qui explique pourquoi on s'est aussi servi d'appareils simples, c'est-à-dire de la chaudière verticale cylindrique avec partie inférieure conique. Je n'ai pu arriver à savoir à qui doit être attribuée l'introduction de cette forme d'appareil à carbonatation. Lunge (*loc. cit.*) dit que L. Bolley, à Wyhlen, près Bâle, se serait servi pour la précipitation de vases simples en forme de poires. Honigmann a aussi, d'après Lunge, employé des vases simples, mais ce dernier ne dit pas s'ils étaient coniques inférieurement. Autant qu'il est à

Digitized by Google

ma connaissance, des fabriques construites en Allemagne d'après le système d'Honigmann ont travaillé avec de pareils vases.

On a déjà expliqué précédemment (voyez p. 156) pourquoi il convient de donner aux vases une forme conique dans leur partie inférieure. Cela n'est cependant pas absolument nécessaire pour la précipitation du bicarbonate. Dans un cylindre avec fond plat ou bombé, le travail, lorsqu'il s'est déposé une couronne de bicarbonate, va tout à fait bien. Cette couronne forme un dépôt très adhérent, elle reste en place lors de la vidange et alors ne produit pas ultérieurement de perturbations.

On a déjà fait remarquer au commencement de ce chapitre que les gaz traversent très rapidement les vases simples et que, par suite, ils ne restent que très peu de temps en contact avec le liquide et que pour cette raison on les munit également de faux-fonds perforés ou tamis, afin de mieux répartir les gaz dans le liquide.

Plus on prend de vases, meilleure est l'utilisation ; mais on est limité par l'accroissement éventuel trop grand de la contre-pression et par l'espace. On ne va nulle part au delà de six vases ; quelquefois on n'en prend que quatre. Si l'on veut encore mieux utiliser les gaz, on a alors encore recours à une colonne. Dans celle-ci, les gaz qui se dégagent peuvent être complètement utilisés et la solution ammoniacale est saturée d'acide carbonique au point que tout ou presque tout l'ammoniac est transformé en carbonate. Dans certaines conditions, on peut même obtenir qu'il se forme dans cette colonne un peu de bicarbonate, mais qui reste encore en dissolution. Une obstruction n'est pas alors à craindre. Dans ce cas, les vases ne servent plus qu'à produire la combinaison de la deuxième molécule d'acide carbonique.

Un système de vases simples travaille aussi bien qu'une colonne d'après le principe du contre-courant. Les gaz les plus épuisés rencontrent à la fin du système la solution qui absorbe l'acide carbonique avec le plus d'avidité. Ce principe ne pourrait pas être appliqué, si les vases restaient toujours reliés entre

Digitized by Google

eux de la même manière. En effet, lorsque, par exemple, le premier vase, dans lequel les gaz pénètrent, est vidé, les gaz doivent, après le remplissage à nouveau, rencontrer d'abord la saumure fraîche. La conduite doit donc être disposée de façon qu'il soit possible de changer l'entrée des gaz de telle sorte que dans la direction du courant gazeux chaque vase puisse être le premier, le deuxième, le troisième ou le quatrième.

Chaudières avec partie inférieure conique. — Les figures 55 et 56 sont la représentation schématique d'un système d'absorbeurs, nom que l'on donne fréquemment aux vases simples. La dénomination de chaudière de précipitation est meilleure, il ne peut y avoir alors de confusion avec les absorbeurs à ammoniac.

Comme on le voit, le dispositif est très simple. Les gaz chargés d'acide carbonique traversent successivement les trois chaudières A, B et C et arrivent dans la colonne (correspondant à la colonne d'absorption décrite dans le Chapitre II, fig. 25, p. 94).

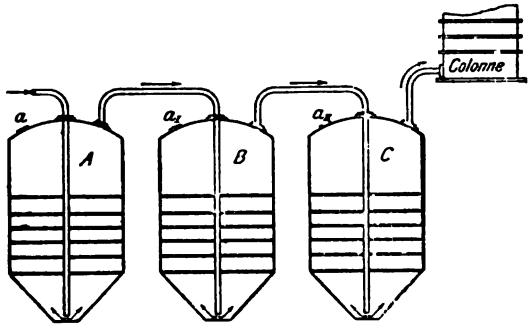


Fig. 55. — Chaudière de précipitation à fond conique (absorbeurs) ; coupe verticale.

La tuyauterie est représentée spécialement dans la figure 56, afin de montrer la facilité avec laquelle on peut changer la marche des gaz, pour arriver au but indiqué plus haut. Le travail doit être conduit de façon que les gaz du four à chaux ne traversent pas les trois absorbeurs, mais entrent toujours d'abord dans le vase qui se trouve le second dans la série. L'acide

Digitized by Google

carbonique à haute teneur centésimale venant du four de calcination traverse toujours tous les vases. De cette façon, la chaudière de précipitation, dont le contenu est le plus carbonaté, ne reçoit finalement que du gaz riche, ce qui permet d'achever plus rapidement la précipitation.

Les chaudières de précipitation sont munies chacune de six faux-fonds perforés ou tamis, qui ont pour but de produire une meilleure répartition des gaz. Le nombre des tamis peut être encore plus grand. Le diamètre de leurs trous s'élève à 15 mm. environ. Les tamis ne s'obstruent pas ou seulement dans des circonstances particulières, parce que l'incrustation de bicarbonate,

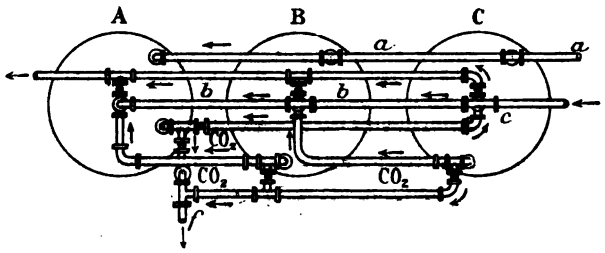


Fig. 56. — Chaudières de précipitation à fond conique.
a, conduite amenant l'eau salée ammoniacale; *b*, tube de vidange; *c*, conduite pour l'acide carbonique direct; *f*, tube abducteur des gaz conduisant à la colonne.

qui peut se produire pendant la carbonatation d'une charge, se redissout lors de l'introduction de la saumure fraîche.

Cependant, on peut aussi travailler très avantageusement avec des chaudières sans tamis, ces derniers ne sont pas nécessaires.

Avec des vases de dimensions ordinaires, le refroidissement de ces derniers par arrosage extérieur, surtout dans le cas où une grande partie de la réaction produisant de la chaleur[1] s'est accomplie dans la colonne où a lieu l'absoption de l'ammoniac. Avec des chaudières à précipitation ayant plus de 3000 mm. de diamètre, on ne peut pas se contenter du refroidissement extérieur seul ; il faut alors établir un serpentin réfrigérant.

Si la saumure ammoniacale arrive dans la chaudière avec la

[1] L'absorption d'une molécule d'acide carbonique.

Digitized by Google

température ordinaire, 15-20°, et si sa teneur en acide carbonique est déjà relativement assez élevée, il ne faut pas refroidir du tout au début. La température doit monter à 40-45°. On maintient la solution à cette température jusqu'à environ deux heures avant la fin de la précipitation et ensuite on refroidit. La température ne doit pas descendre plus bas que 15°, parce que autrement il se précipite déjà trop de sel ammoniac.

Les dimensions des chaudières de précipitation peuvent être très différentes ; mais, à cause de la facilité du travail, elles ne doivent pas être exagérées. Il vaut mieux avoir recours à un plus grand nombre de chaudières ou à un grand nombre de systèmes, lorsqu'il s'agit de grandes installations. On emploie des systèmes dont la capacité de production peut aller jusqu'à 25000-30000 kg. de soude par 24 heures.

Dans les petites fabriques, on n'emploie jamais plus d'un système, qui contient alors rarement plus de cinq chaudières.

A la fin de ce chapitre nous donnerons des indications détaillées relativement à la grandeur d'un système pour une production 10000 kg. de soude.

Appareils de Gossage, de Youg et de Boulouvard. — Indépendamment des colonnes verticales munies d'agitateurs, on a

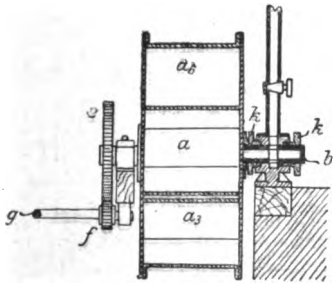


Fig. 57. — Appareil à carbonatation de Gossage ; coupe verticale parallèlement à l'axe de rotation.

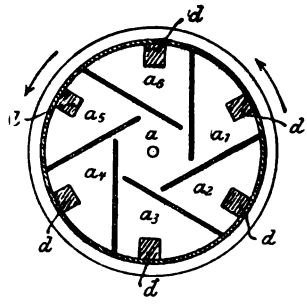


Fig. 58. — Appareil à carbonatation de Gossage ; coupe verticale perpendiculairement à l'axe.

encore construit d'autres appareils, dans lesquels le liquide est mû par une force mécanique. A ce groupe appartient l'appareil

Digitized by Google

de Gossage [1] (fig. 57 et 58), qui se compose d'un cylindre court horizontal, avec fonds plats. Ce cylindre est pourvu intérieurement de cloisons, qui, pendant la rotation de l'appareil, soulèvent la solution et la laissent ensuite retomber en cascades, pendant que les gaz arrivent sans pression. Ce n'est qu'à la fin que l'acide carbonique est refoulé avec une pression de 1 atmosphère 2/3.

Young [2] a proposé d'employer pour la précipitation du bicarbonate un certain nombre de cylindres horizontaux. Ces derniers tournent pendant que de l'acide carbonique et de l'ammoniac y sont introduits en même temps. La précipitation s'effectue sans pression. Le bicarbonate doit être lavé et calciné dans les mêmes cylindres. Je ne pense pas que ces dernières opérations aient pu être pratiquées avec succès. En tout cas, il doit se produire dans ce procédé de grandes pertes de substances.

Boulouvard [3] emploie également une série de cylindres horizontaux, mais qui, au lieu d'être établis sur un même plan, comme ceux d'Youg, sont disposés en gradins (fig. 59 et 60).

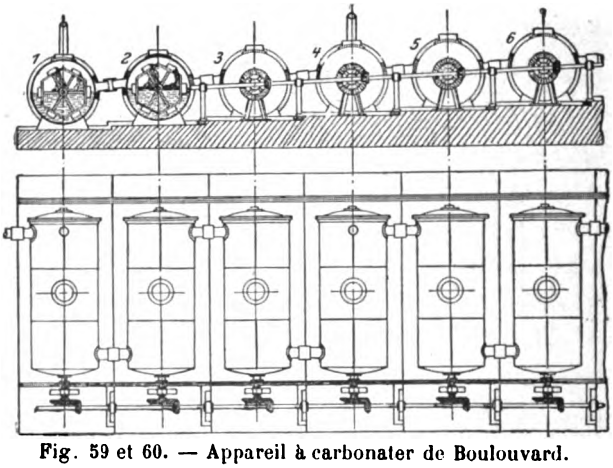


Fig. 59 et 60. — Appareil à carbonater de Boulouvard.

[1] Brevet anglais du 21 février 1854 ; voyez aussi Lunge, *loc. cit.*, p. 57, où ce dispositif est représenté.

[2] Brevet anglais du 19 septembre 1872 ; voy. Lunge, *loc. cit.* p. 59.

[3] Brevet français, n° 125 625, du 22 juillet 1878 ; 107, Lunge, *loc. cit.*, p. 61.

Digitized by Google

Dans chaque cylindre se trouve une roue à augets, qui soulève la solution et la laisse ensuite tomber, ce qui la met en contact avec les gaz chargés d'acide carbonique introduits dans les cylindres. En outre, les augets fixés à la roue refoulent dans le liquide à chaque rotation une partie des gaz et augmentent ainsi le contact. Dans chaque cylindre, on prépare en 24 heures une tonne de soude, de sorte que pour 10 tonnes on a besoin de dix cylindres.

Suivant Lunge, l'appareil de Boulouvard est employé avec succès dans quelques fabriques du midi de la France. Lunge fait ensuite remarquer, que lorsque la roue à godets vient à s'arrêter, ce qui peut arriver pour une raison quelconque, le bicarbonate tombe au fond du cylindre et oppose ensuite une grande résistance à la roue lorsqu'on remet en marche. L'appareil doit par conséquent être solidement construit.

Péchiney, a fait subir à l'appareil de Boulouvard une modification. Avec cette construction, la précipitation est également effectuée sous une faible pression. Suivant Lunge, l'appareil de Péchiney donne dans la pratique de bons résultats.

Appareils de la Société de produits chimiques du Sud-Ouest. — Les appareils de la Société anonyme de produits chimiques du Sud-Ouest offrent des dispositions toutes particulières ; ils sont représentés par la figure 61, d'après le brevet allemand n° 18709, du 27 octobre 1871.

Ils sont décrits dans ce brevet de la manière suivante :

« La solution saturée de chlorure de sodium arrive dans une batterie de cylindres horizontaux C, qui sont suffisamment minces pour pouvoir produire un refroidissement rapide. Les cylindres sont remplis aux deux tiers avec la dissolution et ils ont un axe creux rotatif, muni d'ailes agitatrices et qui est perforé en vue de l'introduction de gaz dans le liquide.

Maintenant, on fait passer successivement dans les cylindres un courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce que la teneur moyenne du contenu de tous les cylindres soit portée à 10 p. 100 AzH^3.

Les premiers cylindres sont alors saturés d'ammoniac, tandis

Digitized by Google

que les suivants, d'après leur distance du n° 1, possèdent une teneur en ammoniac rétrogradant de plus en plus.

On fait ensuite passer dans le même sens à travers la batterie des cylindres de l'acide carbonique impur provenant du four à chaux, jusqu'à ce que la carbonatation simple soit un peu dépassée, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on puisse supposer qu'il s'est déjà formé une petite quantité de sesquicarbonate.

Cette carbonatation s'accomplit sans pression ; une simple fermeture hydraulique avec une colonne d'eau de 1 m. suffit pour éviter les pertes d'acide carbonique.

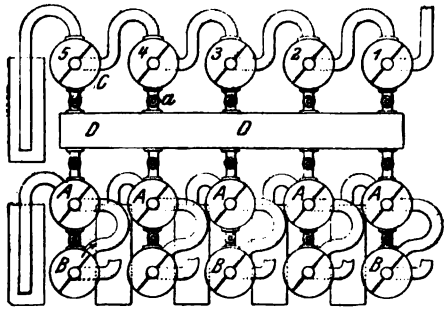


Fig. 61. — Appareil de la Société de produits chimiques du Sud-Ouest.

Chaque cylindre est muni d'un tuyau de vidange *a* ; ce tuyau *a* débouche dans un récipient collecteur cylindrique D, de sorte qu'il est possible en y faisant arriver le contenu des différents cylindres d'obtenir une solution de concentration homogène.

La solution arrive maintenant dans une série de batteries, où elle est traitée par de l'acide carbonique pur, provenant de la calcination du bicarbonate de sodium.

Ces batteries sont composées chacune de deux cylindres A et B superposés.

On remplit aux trois quarts le cylindre supérieur A et on laisse le cylindre inférieur B complètement vide.

Le cylindre A a une fermeture hydraulique de 0,5 m. de hauteur.

Le courant d'acide carbonique est maintenant introduit dans le cylindre B, qui est vide.

Digitized by Google

L'acide cabonique monte dans le cylindre A, où il est absorbé, jusqu'à ce que les liquides ne renferment plus que du sesquicarbonate et qu'ils contiennent même une petite quantité de bicarbonate.

On reconnaît la fin de l'opération, à ce que la fermeture hydraulique ne peut plus retenir le gaz.

Maintenant, le contenu liquide des cylindres A, qui renferme surtout du sesquicarbonate, est évacué dans les cylindres B, pour y être transformé en bicarbonate, au moyen d'acide carbonique pur. L'acide carbonique non absorbé se rassemble sous une pression modérée dans le cylindre supérieur A, d'où, une fois la réaction achevée, il est évacué pour être ultérieurement employé ».

Je n'ai pas pu savoir si ces appareils se sont montrés convenables dans la pratique. Le tout fait l'impression d'une grande complication.

Appareil de Wood. — Le dispositif construit par M. R. Wood

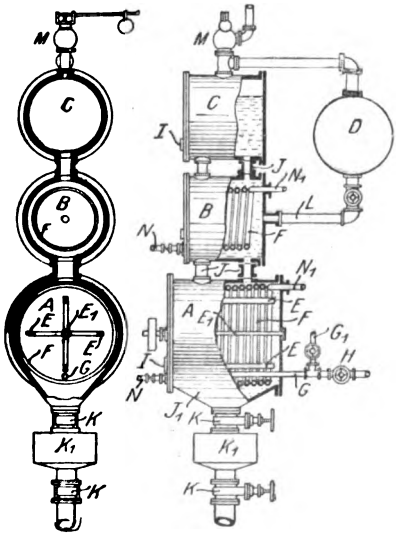


Fig. 62 et 63. — Appareil de Wood.

(fig. 62 et 63) est tout à fait différent des appareils avec agitateurs

Digitized by Google

mécaniques dont il a été question jusqu'ici. Wood part de ce principe, que la précipitation doit être effectuée avec une grande quantité de liquide, tandis que l'acide carbonique ne doit agir que sur une petite quantité de liquide spécifiquement lourd. Dans ce but, il fait communiquer les récipients A, B et C avec le réservoir à saumure D. A, B et C sont reliés entre eux par les tubes J, tandis que D est mis en communication au moyen du tube *l* avec B et C. Sur le récipient C, se trouve la soupape de sûreté M. Il règne, par conséquent, dans les vases A, B, C et D une pression égale. L'appareil agitateur contenu dans le récipient A se compose d'un arbre E′, avec bras E. Le serpentin F est traversé de N en N_1 par un liquide réfrigérant, par exemple, par de la solution salée refroidie. Le récipient B contient aussi un serpentin analogue destiné au même usage. Le tube G sert pour l'introduction et la répartition des gaz ; il est en communication par H avec le gazomètre contenant l'acide carbonique et par H′ et G′ avec le réservoir à ammoniac.

La saumure qui se trouve en A est d'abord saturée d'ammoniac, après quoi de l'acide carbonique y est introduit. Le carbonate de sodium et le chlorure d'ammonium qui se séparent sont éliminés par K et K_1.

Le principe sur lequel reposent les systèmes de Gossage, d'Young et de Boulouvard et les appareils représentés par les figures 46-47 et 62-63, consiste à mettre en contact le liquide avec les gaz par la force mécanique d'agitateurs. On consomme alors moins de force pour les pompes à air que dans les systèmes qui refoulent les gaz au moyen d'une colonne liquide plus ou moins haute et produisent ainsi également l'agitation nécessaire de la solution.

Dans les dispositifs avec agitateurs mécaniques, il se produit des perturbations beaucoup plus facilement que dans les systèmes où le mouvement est obtenu uniquement au moyen des gaz. En outre, les agitateurs mécaniques sont très difficiles à remettre en marche, lorsqu'il est survenu un arrêt.

On a souvent avancé qu'en se servant d'agitateurs mécaniques

Digitized by Google

la consommation *totale* de force était moindre. Je ne crois pas cependant qu'il en soit ainsi. Au contraire, avec de nombreux dispositifs munis d'agitateurs mécaniques, on consommera en totalité plus de force qu'avec l'autre système. Il ne faut pas oublier qu'ici les pompes à air doivent toujours fournir le même volume de gaz, que l'on serve ou non pour l'agitation d'une force mécanique. Il n'est par conséquent rien changé aux dimensions des pompes à air. Dans le cas où la pompe a à surmonter une contre-pression intense, comme cela arrive lorsqu'il n'y a pas d'agitateurs mécaniqnes, elle sonsomme naturellement plus de vapeur. Cependant, c'est à peine ci ce surplus peut égaler la quantité de vapeur qu'exige l'agitateur mécanique. Dans les systèmes avec agitateur mécanique, la pompe a à surmonter une contre-pression qui s'élève à 1,25-1,75 atmosphère. Cette contre-pression va parfois jusqu'à 2,5-3,0 atmosphères. Pour les pompes à air, le rendement, comme on le sait, ne croît pas en proportion de la contre-pression, comme cela a lieu pour les pompes à liquides, et comme, en outre, dans le premier rendement, c'est-à-dire avec une pression s'élevant à 1,25 — 1,75 atmosphère, sont aussi comprises les pertes par frottement de la machine, etc., le surplus de la consommation de force pour le travail avec une contre-pression plus élevée n'est pas aussi grand que cela paraît au premier abord. C'est à peine si l'on peut ici faire un calcul comparatif, parce que la consommation de force des agitateurs ne peut pas être exactement mesurée et qu'en outre avec les différents appareils elle présente de très grandes différences.

En tout cas, dans la pratique, la grande majorité des fabriques de soude à l'ammoniaque n'emploient pas d'agitateurs mécaniques pour la précipitation du bicarbonate, mais le mouvement est produit uniquement par les gaz refoulés dans l'appareil. Ici, la théorie et la pratique sont donc en parfait accord.

Digitized by Google

Procédés de précipitation du bicarbonate qui diffèrent de la méthode ordinaire

Les procédés de précipitation dont il a été question jusqu'ici partent tous du principe, qui consiste à traiter une saumure ammoniacale par l'acide carbonique. Comme on l'a déjà dit au commencement de ce chapitre, d'autres procédés sont basés sur la décomposition directe du chlorure de sodium solide, sans qu'une solution soit préalablement préparée.

Procédé de Claus, Sulman et Berry. — Occupons-nous tout d'abord du procédé de C.-F. Claus, H.-L. Sulman et E. Berry [1]. D'après ce procédé, du chlorure de sodium solide est décomposé par des solutions employées en excès de sesquicarbonate ou de bicarbonate d'ammonium, et il est ainsi produit du bicarbonate de sodium et du chlorure d'ammonium. On écoule la solution de chlorure d'ammonium qui a pris naissance, et ce qui, de cette solution, adhère au bicarbonate de sodium formé, est éliminé par lavage avec de la solution de sesquicarbonate ou de bicarbonate d'ammonium, dont on fait affluer de nouvelles quantités. Dès que tout le chlorure d'ammonium a été ainsi éliminé, le bicarbonate ou le sesquicarbonate d'ammonium adhérent au bicarbonate de soude est expulsé de ce dernier par chauffage, et il reste de la soude. Pour la décomposition, on emploie six vases A (fig. 64, 65 et 66), hauts de 4 à 5 m.

Lorsque les vases A_1 à A_6 ont été remplis de sel solide jusqu'aux trois quarts environ de leur hauteur, le robinet m_1 (au-dessus de A_1) est fermé et l'acide carbonique contenu dans un gazomètre est refoulé à l'aide d'une pompe, par la conduite 2_1 et la tubulure 9_1, dans le vase A_1. La plaque de fond B du vase est munie d'ouvertures *o*, qui sont fermées supérieurement par des soupapes *v*, de sorte que l'acide carbonique peut sans difficulté être refoulé dans l e vase, mais le contenu de ce dernier ne

[1] Brevet allemand n° 48267. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 525.

Digitized by Google

peut pas s'échapper par en bas. Maintenant, par le conduit 5, on fait arriver, à l'aide d'une pompe, de la solution de carbonate

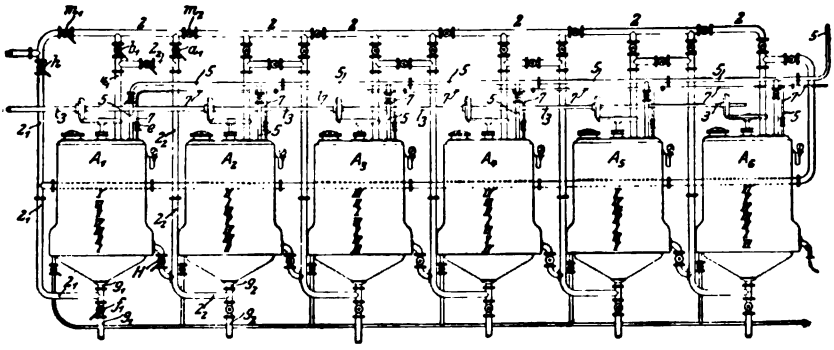


Fig. 64. — Appareil de Claus, Sulman et Berry ; vue d'ensemble.

d'ammonium dans la partie supérieure de A_1 et en même temps, en faisant tourner l'arbre 3, on met l'agitateur en mouvement. Le robinet m_2 de la conduite 2 est fermé. L'acide carbonique

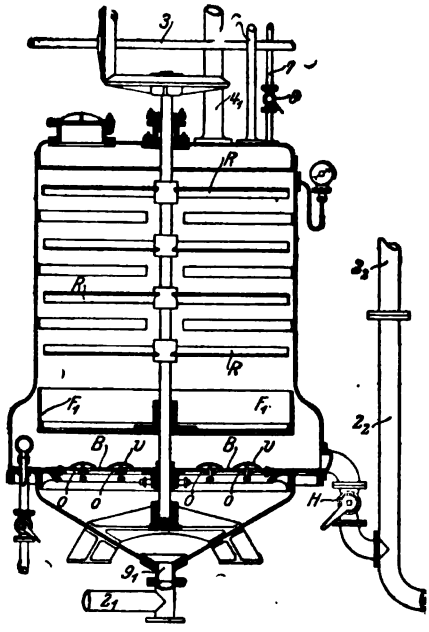


Fig. 65. — Appareil de Claus, Sulman et Berry ; coupe verticale de l'un des vases.

Digitized by Google

non absorbé en A_1 monte maintenant par 2_1 et 9_2 dans A_2 et de là, par des conduits analogues, dans A_3, et ainsi de suite jusqu'à A_6. Au début du travail, l'air contenu dans les vases à décomposition est dirigé par le robinet *e* dans le conduit 7 et

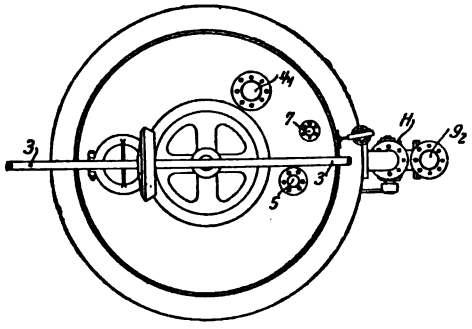


Fig. 66. — Appareil de Claus, Sulman et Berry ; vue supérieure de l'un des vases.

évacué au dehors. On peut lire sur les manomètres, dont les vases sont pourvus, jusqu'à quel degré l'acide carbonique est absorbé. La solution de chlorure d'ammonium qui se forme en A_1 s'écoule par le filtre supportant la charge, tandis que le bicarbonate de soude, sel plus lourd et plus dense, se précipite et tend à se déposer rapidement au fond du vase.

La solution filtrée, qui contient le chlorure d'ammonium et plus tard de plus en plus de carbonate d'ammonium, remplit l'espace au-dessus du fond B du premier vase et au-dessous du fond B du deuxième vase A_2 et l'écoulement est réglé par le robinet H. Par la pression de l'acide carboniqne arrivant en A_2 par le conduit 2_2 et la tubulure 9_2, le liquide est ensuite refoulé par le fond B dans A_2. Ce qui, du carbonate d'ammonium introduit en A_1, n'a pas été décomposé est de nouveau exposé dans A_2 à l'action du chlorure de sodium, et ainsi de suite jusqu'en A_6.

L'afflux de la solution de carbonate d'ammonium en A_1 est continué jusqu'à ce que le bicarbonate de sodium formé soit complètement exempt de chlorure d'ammonium; cette solution, employée pour le lavage, passe également en A_2 par la voie indiquée précédemment, pendant que l'afflux du carbonate d'ammo-

Digitized by Google

nium est supprimé. Pendant le lavage, l'agitateur est arrêté en A_1, le robinet h de la conduite 2 est fermé et les robinets m_1 et a_1 sont ouverts ; on ouvre également le robinet b_1 du tube 4_2 assez largement pour que la pression de l'acide carbonique en A_1 reste plus grande qu'en A_2. En A_1, tout le liquide est ainsi séparé du sel solide et le premier est refoulé dans A_2. Cela fait, A_1 est vidé par le tube 9 et le robinet f ; son contenu tombe dans un vase fermé, dans lequel le bicarbonate de soude est séparé par chauffage du carbonate d'ammonium encore adhérent, l'ammoniac étant recueilli dans des appareils de condensation et l'acide carbonique dégagé dans des gazomètres. Le vase A_1 est ensuite rempli à nouveau de sel, et il devient le dernier (le sixième) dans la série.

J'ignore si ce procédé a été appliqué sur une grande échelle. Mais je ne le pense pas, car on ne voit pas en quoi consistent, dans ce procédé, les avantages qu'il peut offrir sur la méthode de précipitation ordinaire. Sa mise en pratique devrait présenter de grandes difficultés ; la transformation complète du chlorure de sodium et la préparation du bicarbonate exempt de chlorure de sodium et de sel ammoniac dans les chaudières closes devraient surtout être très difficiles à réaliser.

Procédé de Schlösing. — Tandis que Claus, Sulman et Berry veulent décomposer du chlorure de sodium solide par une solution de carbonate d'ammonium, Schlösing, opérant en sens inverse, fait agir une solution de chlorure de sodium sur du bicarbonate d'ammonium solide. Lunge décrit ce procédé dans son rapport [1] sur l'Exposition internationale de Paris en 1889, ainsi que dans son ouvrage sur la fabrication de la soude [2] ; les détails relatifs au procédé ont été donnés à Lunge de vive voix par Schlösing lui-même.

Le procédé à l'ammoniaque ordinaire présente l'inconvénient suivant. La saumure saturée d'ammoniac absorbe, il est vrai, l'acide carbonique très avidement, mais seulement au début,

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 695.
[2] *Handbuch der Soda-Industrie*, t. III, p. 129.

Digitized by Google

tandis que, comme on le sait, il doit être absorbé la quantité d'acide carbonique nécessaire pour la formation d'un bicarbonate. Cette saturation complète ne peut être obtenue qu'avec une grande dépense de temps et un grand excès d'acide carbonique ; c'est pour cela que dans le procédé Solvay on emploie les hautes tours que l'on connaît, dans lesquelles l'acide carbonique doit être introduit sous une forte pression, précisément parce que celle-ci favorise la saturation de la saumure par l'acide carbonique. Cela nécessite l'emploi de très grands appareils extrêmement coûteux et d'une force mécanique considérable pour le refoulement de l'acide carbonique. Toutefois, ce système offre un avantage, qui consiste en ce que, lors de l'expansion des gaz fortement comprimés, il est absorbé beaucoup de chaleur et que, par suite, le liquide n'a pas besoin d'être autant refroidi ; il est cependant toujours indispensable d'arroser les tours extérieurement sans interruption, au moyen d'un courant d'eau.

Le nouveau procédé de Schlösing repose sur les principes suivants. Si l'on commence avec une solution aqueuse d'ammoniac à 9 p. 100 et si l'on fait passer une quantité suffisante d'acide carbonique, du bicarbonate d'ammonium se précipite sous forme grossièrement cristalline, et pendant un temps assez long, de façon que l'on puisse produire la séparation d'une grande quantité de l'ammoniac à l'état de bicarbonate. La même chose a lieu lorsqu'on commence avec une solution de carbonate neutre d'ammonium [$(AzH^4)^2CO^3$], bien que ce dernier, naturellement, n'absorbe pas l'acide carbonique aussi énergiquement que l'ammoniac libre. Mais cette énergie plus faible de l'action de l'acide carbonique sur une solution de carbonate neutre d'ammonium est compensée par une plus grande constance de l'action [1]. On peut donc abandonner les grandes tours d'absorption et les puissants compresseurs à gaz qu'elles nécessitent et simplifier beaucoup l'opération. On fait tomber en pluie la solution de carbonate d'ammonium dans une tour à coke et l'on fait arriver dans celle-ci de bas en haut de l'acide carbonique de four à

[1] Cela reste encore à démontrer. (Note de l'auteur).

Digitized by Google

chaux (à 30 p. 100), c'est-à-dire en contre-courant ; supérieurement, il se dégage un gaz ne contenant plus que 3 à 4 p. 100 d'acide carbonique. L'opération est effectuée dans deux tours travaillant alternativement, afin d'empêcher leur obstruction par des dépôts de bicarbonate, inconvénient que, sans cela, il est à peine possible d'éviter ; l'acide carbonique faible passe par celle des tours qui reçoit de la solution fraîche de carbonate d'ammonium (contenant encore un peu d'ammoniac libre), et les croûtes produites auparavant, lors de l'arrosage avec la deuxième solution, sont ainsi toujours redissoutes. Ces tours sont en bois, elles ont 2,5 m. de côté et sont hautes de 8 m. Leur chargement alternatif a donné des résultats si favorables qu'au bout de plusieurs années de travail on n'a vu se produire aucune obstruction, et il n'a pas non plus été nécessaire de leur faire subir un nettoyage. Dans cette opération, la solution est chaude, de sorte qu'il ne se sépare pas de bicarbonate d'ammonium par cristallisation ; mais, même lors du refroidissement, cela n'aurait lieu que dans une faible mesure, parce qu'ici on ne peut pas encore donner à la solution une concentration suffisante. Cela a lieu dans un troisième appareil, qui reçoit la solution tiède de la deuxième tour, et là on emploie pour la saturation de l'acide carbonique pur, provenant de la première distillation des eaux mères se produisant ultérieurement, eaux mères desquelles s'est séparé le bicarbonate de sodium.

Ces dernières contiennent encore, comme dans le procédé Solvay, un tiers du bicarbonate d'ammonium, dont les deux tiers seulement ont réagi avec du chlorure de sodium, parce que à ce point l'équilibre chimique est atteint, équilibre au delà duquel il se produit la réaction inverse [1]. On traite ces eaux mères dans des colonnes distillatoires disposées spécialement pour cet usage et munies de trente chambres ; la chaux arrive dans le tiers inférieur, de telle sorte que les dix chambres inférieures travaillent avec de la chaux et les vingt supérieures seulement avec de la vapeur (c'est-à-dire avec les vapeurs ammonia-

[1] Je ne puis partager cette manière de voir (Note de l'auteur).

Digitized by Google

cales montant de la partie inférieure). Supérieurement, il est par conséquent expulsé en même temps de l'ammoniac et de l'acide carbonique ; toutefois les gaz ne sont pas, comme dans le procédé Solvay, condensés dans une solution de chlorure de sodium, mais dans l'eau mère qui reste après la cristallisation du bicarbonate d'ammonium. L'échauffement considérable qui se produit ici est rendu inoffensif au moyen de serpentins en plomb traversés par de l'eau froide.

Ce travail est effectué dans un appareil analogue à une tour de Glover et dans lequel coule supérieurement l'eau mère de la cristallisation du bicarbonate d'ammonium, tandis qu'inférieurement arrive le mélange, presque exempt d'air, d'ammoniac, d'acide carbonique et de vapeur d'eau, venant des colonnes à ammoniac. Là se condense la plus grande partie de l'ammoniac, avec une faible quantité seulement d'acide carbonique ; la majeure partie de ce dernier, chargé d'une petite quantité d'ammoniac, se dégage supérieurement et est maintenant employée dans le troisième appareil mentionné précédemment pour la saturation complète de la solution de carbonate d'ammonium. Dans cet appareil, la température monte à 40-45° et la solution sort inférieurement saturée à chaud, de sorte qu'elle peut cristalliser immédiatement.

L'appareil en question est un cylindre muni d'un agitateur, dans lequel il se produit une bouillie de bicarbonate d'ammonium cristallin et une eau mère saturée. Il ne s'obstrue jamais, parce que les cristaux adhérents aux palettes agitatrices sont redissous lorsqu'on fait arriver de la solution fraîche. Les cristaux sont retenus dans de grands filtres avec fond en toile, jusqu'à ce qu'il s'en soit rassemblé 5 à 6 tonnes, et ils sont ensuite employés directement pour la transformation du chlorure de sodium. A cet effet, ils sont arrosés immédiatement sur le même filtre avec une solution de chlorure de sodium, au moyen d'un distributeur simple. Exactement comme dans le procédé Solvay, il est ainsi transformé les deux tiers du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammonium en bicarbonate de sodium, qui se sépare immédiatement à l'état solide ; l'eau mère

Digitized by Google

s'écoulant inférieurement contient le chlorure de sodium non décomposé (1/3 de la totalité), le bicarbonate d'ammonium non décomposé (également 1/3 de la totalité) et le sel ammoniac formé (2/3 de l'ammoniac). La réaction qui se produit occasionne un refroidissement ; c'est pour cela qu'ici on doit chauffer un peu.

Le bloc solide, du volume de 5 m³, restant sur le filtre, bloc qui est formé de bicarbonate de sodium, y est immédiatement lavé avec de l'eau, afin de déplacer l'eau-mère qui l'imprègne. Pour faciliter l'enlèvement du bicarbonate de soude du filtre, on a placé dans le milieu de ce dernier, dès le début, un gros morceau de bois ; en retirant ce dernier, une fois le lavage terminé, il est plus facile de détailler la masse cristalline. Celle-ci est calcinée dans un four à réverbère ordinaire et les inconvénients connus des appareils à dessécher et à calciner chauffés extérieurement sont ainsi évités, mais aussi naturellement la moitié de l'acide carbonique se perd avec les gaz et la fumée, tandis que, autrement, ce gaz peut être obtenu dans un état de pureté complète. Pour récupérer les petites quantités d'ammoniac qui adhèrent au bicarbonate, il faut toujours faire passer les gaz du four à réverbère à travers un condensateur chargé d'acide sulfurique, opération pour laquelle le système de condensation à chaud imaginé par Schlösing est précisément tout à fait convenable (Schlösing ajoute que, pour la calcination du bicarbonate, des appareils dans le genre de la chaudière de Thélen conviendraient mieux que ces fours à réverbère ouverts ; mais comme il retirait de ses appareils à ammoniac de l'acide carbonique suffisamment pur, il n'avait besoin de rien de semblable et pouvait se contenter des fours à réverbère simples et peu coûteux).

Ce système présente un grand avantage, consistant en ce qu'il est tout à fait continu, et en outre il ne nécessite pas le nettoyage périodique, qui, avec les tours de Solvay, est rendu indispensable par les incrustations ; comme cela ne peut avoir lieu qu'en ayant recours à la chaleur (par vaporisage), il est toujours fait immédiatement après un peu de soude moins bonne, ce qui, d'après Schlösing, ne peut pas avoir lieu avec son système.

Digitized by Google

Comme on le voit, dans le système de Schlösing, la grande pompe à compression (machine soufflante) du procédé Solvay est supprimée et c'est pour cela que le premier veut se contenter d'un dixième de la force mécanique exigée par Solvay. La perte en ammoniac se chiffre par 0,5 partie AzH^3 pour 100 parties Na^2CO^3. Le procédé est appliqué depuis longtemps dans l'usine de Bell Brothers, à Middlesborough, où l'on fabrique par jour 22 tonnes de soude ; une plus grande extension de la fabrication est évitée, afin de ne pas être écrasé par la concurrence des usines aussi grandes et déjà en majeure partie amorties de Brunner, Mond et Cie.

Schlösing est d'avis que son procédé est beaucoup moins coûteux, aussi bien dans son installation que dans sa mise en pratique, que le procédé Solvay. Mais ce dernier a été établi dans tous les pays avec des capitaux si considérables qu'un véritable monopole lui est assuré pour une longue série d'années. Si, comme cela arrivera un jour inévitablement, les appareils de Solvay étaient usés et si tous les brevets les concernant étaient expirés, les nouvelles fabriques à fonder préféreraient dans tous les cas le système de Schlösing. Lunge fait à ce sujet la remarque suivante : « Ne faire cela que d'après les descriptions publiées serait toutefois très dangereux, car la première fabrique (française) qui a cherché à adopter le système de Schlösing a dépensé pour cela 600000 francs, sans parvenir à créer une installation de laquelle il fût possible de retirer des profits. Les enseignements fournis par l'expérience ici et en Angleterre sont naturellement tenus secrets. Je ne reproduis ce qui précède que comme l'opinion de Schlösing, mais non comme la mienne ».

Comme on le voit, d'après ce qui précède, le procédé de Schlösing se distingue du procédé ordinaire en ce que dans le premier une solution de sel agit sur du carbonate d'ammonium solide, tandis que dans le second de l'ammoniac et de l'acide carbonique agissent sur une solution salée. La formation du bicarbonate a lieu naturellement dans les deux cas de la même manière, c'est-à-dire par l'action de bicarbonate d'ammonium sur du chlorure de sodium en solution. On ne peut pas savoir si la

Digitized by Google

réaction entre le bicarbonate d'ammonium et le chlorure de sodium se fait facilement ; on doit toutefois admettre qu'il se produit ici des difficultés techniques. On se figure que la solution de sel qui pénètre dans le bicarbonate d'ammonium doit dissoudre ce dernier, pour que du bicarbonate de sodium puisse ensuite se précipiter. Le résultat désiré ne doit pas certainement être obtenu d'une autre manière. Mais avec quelle facilité il passera à travers le filtre de la solution de sel non décomposée, notamment vers la fin de l'opération ! Et, en outre, du bicarbonate d'ammonium sera très facilement incrusté par du bicarbonate de sodium se précipitant et ainsi soustrait à la décomposition. Mais, si même cette opération se passait convenablement, on ne peut s'empêcher de contester que le procédé de Schlösing ait un avantage sur la précipitation ordinaire du bicarbonate de sodium.

Tandis qu'ordinairement on précipite du bicarbonate de sodium d'une solution, Schlösing veut précipiter également d'une solution du bircabonate d'ammonium. Il pense que cette opération est plus facile que la précipitation du bicarbonate de sodium. Je ne puis en aucune façon partager cet avis. Il est même douteux que dans les appareils où l'on précipite une quantité déterminée de bicarbonate d'ammonium, on puisse aussi précipiter dans le même temps la quantité correspondante de bicarbonate de sodium, et que pour cela on se contente de la même dépense de force.

Pour préparer une certaine quantité de bicarbonate d'ammonium, qui doit ensuite fournir, d'après le procédé de Schlösing, une quantité équivalente de bicarbonate de sodium, on emploie la même quantité d'acide carbonique que lorsqu'on précipite directement le bicarbonate de sodium par la voie ordinaire. Schlösing ne peut donc pas se contenter de plus petits compresseurs. Si l'on n'a pas besoin, suivant Schlösing, de consommer autant de force, parce que le bicarbonate d'ammonium pourrait être précipité avec une pression moindre que le bicarbonate de sodium, je ne puis considérer comme exacte cette manière de voir ; on peut aussi précipiter du bicarbonate de sodium avec une faible pression. Il resterait encore éventuellement cette objection,

Digitized by Google

que le bicarbonate d'ammonium pourrait être précipité directement avec plus de facilité, parce qu'il obstrue moins facilement les appareils. Mais cela ne serait pas non plus exact, car le bicarbonate d'ammonium a les mêmes inconvénients que le bicarbonate de sodium, comme cela est connu de tout fabricant de soude à l'ammoniaque. Dans les appareils ordinaires, les carbonates de l'ammonium donnent précisément lieu à de fréquentes obstructions.

On ne peut pas dire non plus que le procédé de Schlösing soit plus simple que le procédé ordinaire. Au contraire, il faut encore avoir des vases particuliers pour les solutions chargées de carbonate d'ammonium que l'on doit séparer du bicarbonate d'ammonium et qui sont ensuite réemployées pour l'absorption d'ammoniac et la précipitation de carbonate d'ammonium. Suivant moi, il n'y a pas lieu de craindre que le procédé de Schlösing puisse faire un jour une réelle concurrence au procédé ordinaire.

Les procédés de Claus, Sulman et Berry et de Schlösing ne sont, comme on le voit, que des modifications du procédé ordinaire ; ils reposent, de même que ce dernier, sur la réaction :

$$AzH^4HCO^3 + NaCl = NaHCO^3 + AzH^4Cl.$$

Il ne se produit une action sur le chlorure de sodium solide ou sur le bicarbonate d'ammonium solide que lorsqu'ils sont entrés en solution. Le résultat final est, dans les deux procédés, le même que dans le procédé généralement usité : il en résulte du bicarbonate de sodium humide et une solution de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium. Un plus haut degré de décomposition du chlorure de sodium n'est pas atteint.

Procédé de Schreib. — L'auteur a dans son temps proposé un procédé, au moyen duquel on économise du chlorure de sodium et on obtient tout le chlorure d'ammonium à l'état solide [1]. Nous

[1] Brevet allemand, n° 36093, du 14 juin 1885. — *Chemikerzeitung*, 1886. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888 et 1889.

Digitized by Google

allons dans ce qui suit en donner une description un peu détaillée.

Les différentes réactions sur lesquelles il repose sont les suivantes :

1° Lorsqu'on fait agir du chlorure de sodium sur des solutions concentrées de chlorure d'ammonium, du chlorure d'ammonium est précipité, tandis que du chlorure de sodium se dissout. L'action se continue, jusqu'à ce qu'il se trouve en dissolution pour 1 molécule de chlorure d'ammonium 1 molécule de chlorure de sodium.

2° Le carbonate d'ammonium est absorbé en grandes quantités par les solutions comme celles du n° 1, et il se produit une nouvelle séparation de chlorure d'ammonium.

3° Des solutions ainsi obtenues, le refroidissement donne encore lieu à la séparation d'autre chlorure d'ammonium, le liquide qui en résulte est alors apte à redissoudre du chlorure de sodium.

Dans la pratique, ces trois réactions doivent être utilisées simultanément, et l'on peut pour cela avoir recours à différentes combinaisons. Celles-ci dépendent de l'ordre dans lequel sont effectuées les trois opérations. La règle est de traiter d'abord le liquide à régénérer par le chlorure de sodium et le carbonate d'ammonium et de procéder ensuite au refroidissement.

Il sera question plus loin de la manière dont le procédé est mis en pratique, je veux d'abord expliquer par des exemples l'effet des différentes réactions.

Lorsqu'on traite une solution saturée de chlorure d'ammonium par du chlorure de sodium solide, il se sépare immédiatement du chlorure d'ammonium, tandis que du chlorure de sodium entre en dissolution. Des morceaux de chlorure de sodium projetés ou suspendus dans du chlorure d'ammonium, s'incrustent immédiatement de petits cristaux de sel ammoniac. Cette incrustation empêche la dissolution de nouveau chlorure de sodium et par suite arrête la réaction. Cependant, si l'on agite le liquide avec les petits morceaux de sel, afin que sous l'influence du frottement la surface de ces derniers reste nette, il se dissout de plus en

Digitized by Google

plus de chlorure de sodium et il se sépare de plus en plus de sel ammoniac, dont les légers cristaux flottent dans le liquide sous forme de flocons denses, tandis que le chlorure de sodium plus lourd tombe au fond. En continuant l'agitation, il se produit finalement une saturation par le chlorure de sodium et il ne se sépare plus de chlorure d'ammonium ; la solution obtenue contient alors les deux chlorures dans une proportion déterminée. Je n'ai pu réussir avec cette manière de procéder à toujours obtenir la même composition, pas même lorsque les conditions dans lesquelles l'expérience était effectuée étaient exactement les mêmes. J'ai presque toujours trouvé un peu différentes aussi bien la quantité absolue des sels que leurs quantités relatives. Ce phénomène doit être expliqué par la production de solutions sursaturées. J'ai trouvé comme moyenne de plusieurs expériences :

Poids spécifique. . . .	1,1758	
Sels en totalité	37,17	p. 100 [1]
Chlorure de sodium. . .	20,05	»
Chlorure d'ammonium. .	17,12	»

Comme on le voit, les deux sels se trouvent presque dans la proportion moléculaire 1 : 1, ce qui rend probable la formation d'un chlorure double NaCl. AzH^4Cl. Le mieux, pour expliquer la différence, est d'admettre qu'il y a, avec le chlorure double un excès d'environ 1,5 p. 100 de NaCl, pour ainsi dire en solution sursaturée.

Il est assez difficile de préparer de pareilles dissolutions par agitation de la solution de sel ammoniac avec du chlorure de sodium solide, si l'on veut avoir des solutions tant soit peu identiques. L'action du sel solide ne peut précisément se produire que si celui-ci est mis en contact avec toutes les parties du liquide ; c'est pour cela qu'une agitation de longue durée est nécessaire.

Il est encore plus difficile d'obtenir des mélanges de composi-

[1] Il s'agit ici de quantités pour 100 en volume, qui indiquent combien de grammes de la substance en question se trouvent dans 100 cm^3 de la solution. Cela s'applique également aux nombres suivants, à moins d'indications contraires.

Digitized by Google

tion constante ou la solution du chlorure double $NaCl.AzH^4Cl$, lorsque inversement on agite des solutions concentrées de chlorure de sodium avec du chlorure d'ammonium solide : ce dernier entre alors en solution et du chlorure de sodium se précipite. Ici l'action n'est cependant pas aussi énergique, il reste en dissolution un plus grand excès du chlorure de sodium. J'ai obtenu comme moyenne de plusieurs expériences les nombres suivants :

Poids spécifique. . . .	1,1819	
Sels en totalité	35,63	p. 100
Chlorure de sodium. . .	23,71	»
Chlorure d'ammonium. .	11,92	»

Le meilleur moyen pour obtenir des solutions mixtes identiques des deux chlorures ou la solution du chlorure double, consiste à mélanger des solutions concentrées des deux chlorures, de façon qu'il y ait des équivalents à peu près égaux, et ensuite à évaporer.

J'ai trouvé comme moyenne de quelques expériences la composition suivante :

Poids spécifique. . . .	1,1765	
Sels en totalité	37,91	p. 100
Chlorure de sodium . .	19,83	»
Chlorure d'ammonium .	18,08	»

Comme on le voit, cette composition correspond assez exactement au sel double $NaCl.AzH^4Cl$, qui exige 19,79 p. 100 NaCl et 18,14 p. 100 AzH^4Cl. Des différences aussi faibles peuvent provenir d'erreurs d'analyse.

Dans tous les cas, il est nécessaire, dans ces expériences, de laisser reposer pendant longtemps à la même température la solution évaporée et de l'agiter ou de la brasser quelquefois. La solution est d'abord sursaturée et lors du traitement précédent elle laisse encore des sels se séparer.

Il m'a aussi paru important de déterminer la composition de la solution à la température d'ébullition, pendant que des sels se séparent sans cesse par évaporation. L'analyse a donné :

Digitized by Google

Sels en totalité	40,60	p. 100
Chlorure de sodium . .	21,20	»
Chlorure d'ammonium .	19,40	»

Cette composition correspond exactement au chlorure double $NaCl. AzH^4Cl$; à la température d'ébullition, il n'y a donc que ce dernier en dissolution.

J'ai ensuite effectué des expériences pour voir de quelle manière inversement le refroidissement agit sur la solution. Une solution offrant la composition suivante :

Sels en totalité	37,90	p. 100
Chlorure de sodium . .	19,80	»
Chlorure d'ammonium .	18,10	»

fut refroidie et séparée de la masse saline précipitée ; on obtint les nombres suivants :

Température :	+ 2°		— 5°	
Sels en totalité	34,72	p. 100	33,58	p. 100
Chlorure de sodium . .	20,63	»	20,68	»
Chlorure d'ammonium .	14,09	»	12,90	»

Il résulte de là qu'à basse température le chlorure double est décomposé, du chlorure d'ammonium se séparant. Cette action du froid, produisant la séparation de chlorure d'ammonium d'un mélange de ce sel et de chlorure de sodium, est utilisée dans mon procédé.

J'arrive maintenant à l'action du carbonate d'ammonium.

Si dans la solution mentionnée plus haut, qui semble contenir les chorures sous la forme d'un chlorure double, on fait passer un courant de gaz ammoniac, les deux chlorures se séparent assez uniformément ; les deux sels restent aussi dans la solution dans la proportion moléculaire de 1 : 1. On peut donc dire que le chlorure double est moins soluble dans l'ammoniaque liquide que dans l'eau, et la solubilité diminue à mesure que s'élève la teneur en ammoniac, comme le montrent les exemples suivants :

Digitized by Google

	I.	II.
Poids spécifique . . .	»	1,1168
Sels en totalité. . . .	34,37 p. 100	32,38 p. 100
Chlorure de sodium. .	17,54 »	16,75 »
Chlorure d'ammonium .	16,83 »	15,93 »
Ammoniac (AzH^3) . .	3,24 »	6,71 »

Si dans une pareille solution on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que presque toute l'ammoniaque soit transformée en carbonate d'ammonium, il ne se précipite que du chlorure d'ammonium, mais pas de sel. Ainsi, une dissolution, qui offrait une composition analogue à celle de la solution II, a donné les nombres suivants :

Sels en totalité.	30,82 p. 100
Chlorure de sodium . . .	17,78 »
Chlorure d'ammonium . .	13,04 »
Carbonate d'ammonium. .	18,81 »

D'une solution mixte de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium, il est donc séparé, exactement comme par le froid, par le carbonate d'ammonium, du chlorure d'ammonium.

Des exemples qui précèdent, il résulte qu'une seule réaction était par elle-même insuffisante pour amener la teneur totale en chlorure d'ammonium au-dessous de 13 p. 100 environ, pendant que la teneur en chlorure de sodium s'élevait à 21 p. 100 environ. Une solution ainsi composée ne pourrait pas être traitée avec avantage dans le procédé à l'ammoniaque. Cependant, si l'on combine ensemble les différentes opérations dans un seul et même liquide, la composition peut se modifier très favorablement. Ainsi, avec une solution mixte des deux chlorures, que j'ai traitée par le chlorure de sodium et le carbonate d'ammonium et soumise ensuite à un refroidissement à + 5°, du sel solide agissant toujours sur le liquide, j'ai obtenu une solution qui contenait 25,5 p. 100 NaCl et 4,1 p. 100 AzH^4Cl.

Dans mes expériences, je suis parti d'une solution de chlorure d'ammonium pur. Je donne dans le tableau suivant les résultats des différentes opérations :

Digitized by Google

	Chlorure d'ammonium p. 100	Chlorure de sodium p. 100	Ammoniac p. 100	Carbonate d'ammonium p. 100
I. Chlorure d'ammonium dissous dans l'eau.	28,72	—	—	—
II. La solution précédente agitée à 20°, avec du chlorure de sodium	17,12	20,05	—	—
III. La solution précédente traitée par l'ammoniac	15,93	16,75	6,71	—
IV. La solution précédente traitée par l'acide carbonique. . .	13,04	17,78	—	18,80
V. La solution précédente refroidie à 5° et traitée par le chlorure de sodium . . .	8,05	23,40	—	18,80
VI. La solution II traitée directement par le carbonate d'ammonium et le chlorure de sodium à 45°, puis refroidie à + 2° et traitée par le chlorure de sodium	4,10	25,50	—	19,50

L'effet des réactions mentionnées est naturellement exactement le même, si, au lieu de partir d'une solution de chlorure d'ammonium pur, on part d'une solution de sel ammoniac et de chlorure de sodium, comme cela a lieu dans le procédé à l'ammoniaque. Les solutions qui se produisent lors de la carbonatation contiennent, par exemple, environ 9 p. 100 de chlorure de sodium et 18 p. 100 de chlorure d'ammonium ; il est évident qu'une pareille dissolution peut, plus facilement qu'une solution de chlorure d'ammonium pur, être amenée à la composition VI du tableau précédent.

Cette composition, le traitement étant le même, est toujours semblable, que l'on parte d'une solution de chlorure d'ammonium pure ou d'une solution mélangée avec du chlorure de sodium, comme celle que l'on obtient par carbonatation dans le procédé à l'ammoniaque. La composition n'est influencée que par la présence du carbonate d'ammonium que l'on ajoute à la solution. Plus celle-ci contient de carbonate d'ammonium, moins grandes sont les quantités des autres sels qui restent en dissolution. La quantité du carbonate d'ammonium dissous a moins d'influence sur les quantités relatives des deux chlorures,

Digitized by Google

cependant, à mesure qu'augmente la teneur en carbonate d'ammonium, il se précipite toujours un peu plus de sel ammoniac.

Avec une teneur de 18 p. 100 en carbonate d'ammonium, des solutions de chlorure d'ammonium pures ou mélangées de chlorure de sodium m'ont donné un liquide ayant à peu près la composition suivante :

Chlorure de sodium. . . .	25,5 p. 100
Chlorure d'ammonium. . .	4,0 »

Si l'on traite cette solution avec de l'acide carbonique jusqu'à complet épuisement, on obtient une abondante précipitation de bicarbonate de sodium et une solution offrant à peu près la composition suivante :

Chlorure d'ammonium . . .	21,0 p. 100
Chlorure de sodium. . . .	9,0 »

Avec les quantités respectives du chlorure d'ammonium et du chlorure de sodium, on peut calculer exactement combien il s'est séparé de bicarbonate de sodium. Dans le cas présent, on trouve que 16,5 p. 100 de chlorure de sodium se sont transformés en bicarbonate. Cette transformation est suffisante pour traiter en grand de pareilles dissolutions ; en employant des solutions de chlorure de sodium pures, ne contenant pas de sel ammoniac, on n'atteint pas habituellement un degré de transformation plus élevé. Mais le rendement est en réalité encore plus grand, si pendant la carbonatation le liquide est maintenu en contact avec du chlorure de sodium. Il se dissout alors d'autant plus de sel qu'il se précipite plus de bicarbonate et ce sel est également transformé en bicarbonate. Grâce à cette combinaison, en employant les lessives régénérées, il est transformé au moins autant de chlorure de sodium que dans le procédé ordinaire avec emploi de solutions de chlorure de sodium pures.

Il est évident que le processus de la régénération peut toujours être renouvelé. Il ne pourrait survenir une perturbation que s'il était introduit dans le travail par le sel gemme employé une trop grande quantité de sulfates. Il pourrait s'accumuler

Digitized by Google

dans la dissolution une trop grande masse de sulfate d'ammonium, ce qui naturellement apporterait du trouble dans la régénération. On devrait alors, en pareil cas, changer de temps en temps la dissolution.

Je vais maintenant indiquer comment le procédé doit être appliqué dans la pratique [1].

La régénération des lessives de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium, qui est le point le plus important de mon procédé, peut être effectuée de différentes manières. On peut, par exemple, ajouter d'abord aux lessives de l'ammoniac et de l'acide carbonique ou du carbonate d'ammonium et ensuite procéder au traitement par le sel ou faire les deux opérations simultanément, et pour terminer on fait agir le froid. Dans le premier procédé, la lessive à régénérer est d'abord pompée dans une colonne, dans laquelle arrive le carbonate d'ammonium dégagé La solution doit ensuite être traitée dans un autre vase avec du sel, d'abord à chaud et ensuite à froid. Dans le deuxième cas, le traitement a lieu dans un seul appareil, comme celui qui est représenté par la figure 67.

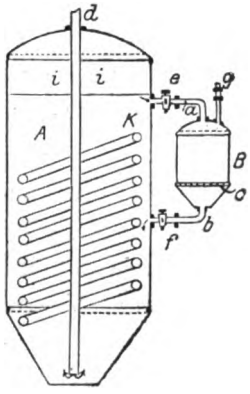


Fig. 67. — Appareil de Schreib.

La solution de sel ammoniac et de chlorure de sodium venant des filtres est pompée dans la chaudière A, qui communique avec la chaudière B, au moyen des tubes *a* et *b*. B est remplie de sel gemme reposant sur le fond perforé *c*, qui l'empêche de tomber en A par le tube *b*. Lorsque les deux chaudières sont remplies de lessive jusqu'à la hauteur *i*, la lessive qui se trouve en B dissout du sel, son poids spécifique devient plus grand et elle descend par *b* en A et, par suite de cela, de nouvelle lessive est aspirée par *a*. Ce processus se renouvelle jusqu'à ce que toute la lessive soit

[1] J'ai en son temps publié une description de ce procédé dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, Heft 16 et 17.

Digitized by Google

uniformément saturée de sel dans les deux vases. Cette circulation est secondée par l'introduction en A de carbonate d'ammonium ou d'ammoniac et d'acide carbonique à l'aide du tuyau *d*, ce qui maintient le liquide en mouvement continu. Si l'acide carbonique et l'ammoniac sont dégagés et introduits séparément, il faut veiller à ce que l'acide carbonique ne se trouve jamais en excès, parce que, autrement, il se séparerait du bicarbonate de sodium ; on doit donc toujours avoir un excès d'ammoniac libre. Par l'introduction des gaz, le liquide s'échauffe assez fortement ; on laisse la température monter jusqu'à 50° environ, parce qu'il se dissout un peu plus de chlorure de sodium qu'à basse température, et lors du refroidissement ultérieur cela fait qu'il se précipite une plus grande quantité de sel ammoniac. Si la température venait à monter trop haut, il faudrait, pour produire un refroidissement, faire passer de l'eau à travers le serpentin réfrigérant K.

La construction de l'appareil permet aussi, si cela est nécessaire, d'ajouter de nouveau chlorure de sodium pendant le travail. On ferme alors le robinet *e* et on introduit par *g* de l'air comprimé ; on évacue ainsi le liquide du vase B et on peut alors remplir ce dernier à nouveau par un trou d'homme (non figuré dans le dessin), après avoir fermé le robinet *f*.

Lorsque le liquide est suffisamment saturé de carbonate d'ammonium, on procède au refroidissement, qui est effectué au moyen du serpentin réfrigérant K. Plus loin le refroidissement peut être poussé, plus cela est avantageux, car la précipitation du sel ammoniac est d'autant plus complète. Cependant, il n'est pas nécessaire de descendre au-dessous de + 5°, on pourra même se contenter dans certaines circonstances de + 10° ; cette température doit toutefois être regardée comme le minimum. Si l'on n'a pas d'eau de réfrigération à cette température, il faut avoir recours au refroidissement artificiel, par conséquent à l'emploi d'une machine à glace. Ce dernier cas sera la règle.

Lorsque la solution est suffisamment refroidie, on laisse reposer, ce qui permet de décanter claire la majeure partie du liquide ; le reste, avec le chlorure d'ammonium qui s'y trouve

Digitized by Google

en suspension, est envoyé sur un filtre à vide, où a lieu la séparation du liquide d'avec le sel solide. Il est nécessaire, dans cette opération, de brasser et de battre énergiquement la masse sur le filtre, afin d'arriver à une séparation aussi complète que possible du liquide d'avec le précipité. Un lavage doit être évité, parce que, autrement, il entrerait en solution trop du sel ammoniac facilement soluble. Des filtres, ce dernier passe aux presses, afin de les débarrasser des derniers restes de solution qui y adhèrent encore.

Le sel ammoniac, séparé et pressé comme il vient d'être dit, contient environ 98 p. 100 de chlorure d'ammonium et 2 p. 100 de chlorure de sodium. La solution séparée par la filtration et le pressage va directement à la carbonatation, pour y être traitée par l'acide carbonique, en vue de la préparation de bicarbonate de sodium, tandis que le sel ammoniac sortant des presses est employé à la production d'ammoniac ou de carbonate d'ammonium. Cette régénération peut être pratiquée de deux manières différentes. Dans le premier cas, la décomposition du sel ammoniac a lieu à chaud, au moyen de carbonate de calcium moulu. Il se forme alors du chlorure de calcium solide et du carbonate d'ammonium gazéiforme, qui rentre directement dans la fabrication. Si le sel ammoniac doit être décomposé par voie humide, on le dissout dans l'eau et on le distille à la manière ordinaire. On peut, de cette façon, travailler avec un très haut degré de concentration et après la distillation on obtient une solution de chlorure de calcium presque pure. Je donne dans la figure 68 une représentation schématique du travail d'après le procédé qui vient d'être décrit.

Le traitement du sel ammoniac y est effectué par voie sèche. Le dessin représente le plan du rez-de-chaussée d'une fabrique de soude à l'ammoniaque d'après mon procédé ; les appareils à colonne, qui sont établis sur de hauts massifs et servent au lavage des gaz sortant de l'appareil, ne sont pas indiqués dans ce plan.

La fabrication est conduite de la manière suivante. La saumure ammoniacale est complètement saturée d'acide carbonique

Digitized by Google

dans les appareils à précipitation C et elle est ensuite portée sur les filtres F avec le bicarbonate de sodium précipité. Les

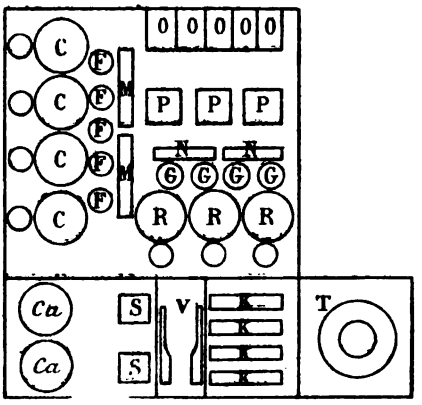


Fig. 68. — Plan du rez-de-chaussée d'une fabrique de soude à l'ammoniaque d'après le procédé Schreib.
Ca, Ca fours de calcination ; S, S moulins à soude ; K, K.., générateurs de vapeur ; T, four à chaux ; V, salle des machines à vapeur.

appareils de précipitation présentent la même disposition que les vases employés pour la régénération (fig. 67), la chaudière B servant alors à maintenir toujours le liquide saturé de sel.

La solution de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium s'écoulant des filtres se rassemble dans les monte-jus M, desquels elle est refoulée directement dans les régénérateurs R, qui sont également disposés d'après la figure 67. Le carbonate d'ammonium dégagé des fours à cornues O pénètre dans ces régénérateurs, où la réaction se passe ensuite de la façon indiquée précédemment. Après le refroidissement, la solution, avec le sel ammoniac qu'elle tient en suspension, arrive sur les filtres G, où le sel ammoniac est séparé de la majeure partie du liquide. Des filtres, le sel ammoniac est envoyé aux presses P et de là aux fours à cornues, pour y être chauffé, après avoir été mélangé avec du carbonate de calcium. Le carbonate d'ammonium dégagé est amené dans les chaudières R. La lessive provenant des filtres et des presses se rassemble dans les monte-jus N, d'où elle est refoulée dans les carbonateurs C, après quoi elle recommence à circuler comme il vient d'être dit.

Digitized by Google

Si le traitement du sel ammoniac doit avoir lieu par voie humide, les fours à cornues deviennent inutiles et ils sont remplacés par des chaudières distillatoires. Bien que le traitement du chlorure d'ammonium par voie sèche soit le traitement normal, on aura aussi recours dans certaines circonstances à la distillation humide.

Le nouveau procédé présente sur l'ancien d'importants avantages. Dans l'ancien procédé, on a affaire à de très grandes quantités de liquides, parce qu'on doit prendre les lessives telles qu'elles sont obtenues dans la fabrication, auxquelles s'ajoutent l'eau de lavage, et la dilution est encore augmentée par l'eau du lait de chaux et l'eau résultant de la condensation de la vapeur employée pour le chauffage. Dans mon procédé, on peut choisir le degré de concentration que l'on désire, parce qu'on a le sel ammoniac sous forme solide.

On peut considérer tout d'abord la dilution que subit le liquide par la vapeur et le lait de chaux [1]. Comme, par suite de la concentration de la solution à distiller, les quantités de liquide ne sont pas aussi grandes que dans le procédé ordinaire, on consomme par conséquent aussi moins de vapeur pour le chauffage. On peut compter que la quantité des lessives de distillation ne forme que le tiers de celles que l'on obtient dans le procédé ordinaire. On peut donc admettre qu'il ne faut pour la distillation que la moitié de la quantité de charbon. Il est en outre évident que les vases distillatoires peuvent aussi être plus petits, d'où résulte une économie d'espace et de frais d'établissement.

Le troisième avantage consiste en ce que, une fois la distillation terminée, on obtient une dissolution qui constitue une solu-

[1] On peut cependant éviter la dilution de la lessive de distillation par l'eau du lait de chaux, en employant la chaux à l'état solide. Plusieurs appareils ont déjà été construits dans ce but. J'emploie pour cela la disposition décrite précédemment et représentée par la figure 67. La chaudière A est alors remplie avec la lessive à distiller, tandis que B reçoit la chaux vive. Alors, lorsque les robinets sont ouverts, la lessive peut passer à travers B ; la chaux s'éteint et tombe en A par le tube *b*. Avec ce mode d'introduction de la chaux dans la chaudière distillatoire, on évite la dilution et on utilise la chaleur produite par l'extinction de la chaux.

Digitized by Google

tion presque pure et assez concentrée de chlorure de calcium. Si l'on veut avoir à l'état solide le chlorure de calcium, afin de le traiter pour acide chlorhydrique ou pour chlore, on n'aura donc pas autant de difficultés que dans le procédé ordinaire. Dans ce dernier procédé, les lessives à évaporer contiennent beaucoup de chlorure de sodium à côté du chlorure de calcium, ce qui rend nécessaire une séparation des deux sels, opération qui n'est pas sans présenter d'assez grandes difficultés. La petite quantité de chlorure de sodium qui, avec mon procédé, reste dans le sel ammoniac et se trouve par suite dans la lessive de chlorure de calcium, n'offre que peu d'importance. En outre, il est évident qu'avec mes lessives concentrées, l'évaporation n'est pas aussi coûteuse qu'avec les lessives diluées du procédé ordinaire [1]. Si pour la distillation on emploie de la magnésie à la place de la chaux, on retrouve aussi les mêmes avantages ; la séparation du chlorure de magnésium d'avec le sel devient inutile et l'évaporation revient à un prix moins élevé. Pour obtenir le chlorure de calcium à l'état solide, la voie la plus simple consiste naturellement à chauffer le sel ammoniac dans des cornues avec de la pierre calcaire moulue ou avec le schlamm de caustification provenant de la fabrication de la soude caustique. On obtient alors le chlorure de calcium sous forme solide presque exempt d'eau et on peut l'employer pour tous usages. Maintenant que, pour perfectionner le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque, on s'efforce surtout dans ce procédé de préparer de l'acide chlorhydrique ou du chlore à aussi bas prix que possible, l'obtention du chlorure de calcium à l'état solide offre une très grande importance. Il est évident que l'on peut aussi, à la place du carbonate de calcium, employer de la magnésie ou l'oxyde de magnésium résultant de la

[1] Pour la distillation d'une solution de sel ammoniac aussi concentrée que celle que l'on obtient d'après le procédé décrit, on pourrait peut être employer aussi du carbonate de calcium, notamment lorsqu'on en a à sa disposition sous forme de schlamm de caustification. On obtient alors directement du carbonate d'ammonium Voyez Chapitre VI, relativement à ce procédé.

Digitized by Google

décomposition du chlorure de magnésium, en vue de la préparation d'acide chlorhydrique ou de chlore.

En décomposant directement le sel ammoniac par le carbonate de calcium, on a en outre l'avantage d'obtenir du carbonate d'ammonium, que par conséquent on envoie, au lieu d'ammoniac libre, dans les lessives à saturer par l'acide carbonique. La moitié de l'acide carbonique nécessaire pour la préparation du bicarbonate existe donc dès le début, de sorte que lors de la carbonatation on a besoin de moins d'acide carbonique. On réalise ainsi une grande économie de force mécanique (pour la pompe à acide carbonique) et de temps, parce que la durée de l'injection de l'acide carbonique est raccourcie. Les chaudières employées pour la carbonatation peuvent aussi être plus petites.

On peut, en outre, compter que dans le procédé ordinaire on consomme pour 100 parties de carbonate de sodium au moins 180 parties de chlorure de sodium avec une teneur de 96 p. 100 en NaCl. En ayant recours à la régénération constante des lessives, on ne consomme que 115 à 120 parties de chlorure de sodium, ce qui constitue une économie de 60 kg. environ de sel par 100 kg. de soude. Pour les fabriques qui doivent se procurer leur sel au loin, le prix du sel étant de 1 fr. 25 les 100 kg., cela constitue par conséquent une économie de 75 centimes par 100 kg. de soude. Pour les fabriques établies dans le voisinage immédiat de dépôts de sel gemme, l'économie n'est naturellement que très faible. Je ne proposerais pas le procédé pour la seule raison de l'économie de sel qu'il procure, mais les autres avantages sont suffisants pour en permettre l'emploi.

Le procédé se recommande aussi dans les cas où l'on utilise le sel ammoniac directement pour la préparation du chlore, par conséquent pour les procédés de Mond, de Solvay et d'autres.

Procédé de Jarmay. — En l'année 1886, Jarmay, de Northwich, a pris un brevet [1] relatif à un procédé pour la réintroduction des eaux mères de la fabrication de la soude à l'ammoniaque

[1] Brevet anglais n° 10419, 1886.

Digitized by Google

dans le travail, avec obtention de chlorure d'ammonium cristallisé. D'après ce brevet, l'eau mère doit être fortement refroidie, de façon que le chlorure d'ammonium se sépare ; du chlorure de sodium est ensuite ajouté et le liquide est de nouveau refroidi, après quoi il cristallise encore du chlorure d'ammonium. On continue ces opérations alternativement, jusqu'à ce qu'enfin la solution, qui maintenant contient beaucoup de chlorure de sodium avec peu de sel ammoniac, retourne dans la fabrication.

Ce procédé n'est en somme rien autre chose qu'une variante de mon procédé breveté, qui est décrit plus haut.

L'emploi de carbonate d'ammonium fait défaut dans le procédé de Jarmay ; il est cependant nécessaire qu'il introduise aussi dans les lessives du carbonate d'ammonium. Lorsque, à la place de saumure, il fait rentrer dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque des lessives refroidies, traitées par le chlorure de sodium, il doit également y faire passer aussi un courant d'ammoniac, et il arrive alors un moment parfaitement déterminé (lors de la carbonatation) où toute l'ammoniaque est transformée en carbonate d'ammonium. Jarmay s'est ensuite complètement approprié le procédé de l'auteur, seulement il a partagé en deux phases l'opération que j'exécute en une seule. Cela ne constitue qu'une altération de mon procédé. Comme le carbonate d'ammonium produit une forte précipitation du sel ammoniac et comme il doit cependant être introduit une fois dans la lessive, j'effectue cette introduction en même temps que je fais agir le chlorure de sodium. L'application technique est ainsi beaucoup simplifiée et tout le sel ammoniac qui se sépare est obtenu en une seule fois. La précipitation plus abondante du chlorure d'ammonium dans le procédé Jarmay, qui a été mentionnée précédemment et est produite par le carbonate d'ammonium, n'aurait lieu que pendant la carbonatation ; elle ne sera alors que nuisible, parce que la pureté du bicarbonate est ainsi altérée. Jarmay a encore indiqué une petite modification : il veut répéter plusieurs fois le traitement par le sel, lorsqu'il a séparé le liquide d'avec le chlorure d'ammonium. J'ai fait sur ce point, lorsque je travaillais au

Digitized by Google

perfectionnement de mon procédé, de nombreuses expériences et j'ai ainsi acquis la preuve que ce traitement ne sert absolument à rien. JARMAY n'appliquera pas certainement ce procédé dans la pratique, parce qu'il est très coûteux et qu'il n'a aucune utilité. Il est tout à fait suffisant, pour que la séparation du sel ammoniac se produise, que la lessive soit d'abord saturée à chaud (à 50° environ) avec du chlorure de sodium et qu'elle soit ensuite fortement refroidie. Une solution ainsi traitée absorbe encore, à une température un peu plus haute, une petite quantité de sel ; toutefois celui-ci, lors du refroidissement, se reprécipite, sans qu'il se sépare du chlorure d'ammonium. JARMAY n'a indiqué le traitement fractionné par le sel que pour masquer un peu l'analogie frappante de son procédé avec le mien [1].

La séparation de chlorure d'ammonium par refroidissement et introduction de chlorure de sodium est appliquée en grand par L. MOND, à Northwich (voy. Chap. VIII).

Procédés de Gerlach, de Grousilliers, etc. — On peut aussi, au lieu du chlorure de sodium, transformer d'autres sels sodiques en soude par le procédé à l'ammoniaque. Différents brevets ont été pris dans ce sens, ainsi, par exemple, par GERLACH ; aucun procédé n'est cependant entré dans la pratique. Le chlorure de sodium est le sel sodique le moins cher et par suite de ses conditions de solubilité il est aussi le plus convenable pour le procédé à l'ammoniaque.

DE GROUSILLIERS a eu une idée assez originale, en proposant pour la mise en pratique du procédé à l'ammoniaque d'opérer en solution alcoolique, au lieu de travailler en solution aqueuse. Toutefois, ce procédé n'a eu aucun succès, pas même dans une application à la préparation de la potasse avec le chlorure de potassium.

Il a, en outre, été proposé une quantité d'autres procédés, qui ont pour but de combiner le procédé à l'ammoniaque avec

[1] Le brevet relatif au procédé de JARMAY a été refusé en Allemagne par l'Office des brevets, sur ma réclamation.

Digitized by Google

d'autres procédés, comme, par exemple, des combinaisons de la fabrication de la soude à l'ammoniaque avec le procédé Leblanc et la fabrication du gaz d'éclairage. A ce groupe appartiennent les brevets de Claus, de Schaffner et Helbig, de Parnell et Simpson et d'autres. Nous ne pouvons nous occuper ici de ces procédés, si intéressants qu'ils puissent être. Autant que je sache, aucun d'eux n'a d'ailleurs été appliqué avec succès.

Calcul des dimensions des appareils de précipitation pour la production de 10000 kg. de soude en 24 heures

Pour une production de 10000 kg. de soude en 24 heures, on prend un système de 4 ou 6 chaudières simples.

Dans le premier cas, les dimensions d'une chaudière s'élèvent aux chiffres suivants :

Diamètre de la partie cylindrique	=	2900 mm.
Diamètre de la partie conique inférieurement	=	600 »
Hauteur de la partie cylindrique	=	2500 »
Hauteur de la partie conique.	=	1500 »
Convexité du fond supérieur.	=	500 »

La forme de la chaudière est mise en évidence par la figure ci-après (fig. 69).

La capacité de la partie conique est égale à .	=	4,13 m²
La surface de la section cylindrique s'élève à 6,6 m²; si le contenu monte dans le cylindre à une hauteur de 1500 mm., on a.	=	9,90 »
Soit en totalité	=	14,03 m²

Le temps que nécessite l'achèvement de la carbonatation du contenu d'une chaudière de précipitation varie avec le mode du travail. Il faut compter, dans le cas présent, que le traitement d'une charge, comprenant le remplissage, la saturation complète, le refroidissement et la vidange, dure en nombre rond

Digitized by Google

18 heures. On peut alors traiter en 24 heures avec quatre chaudières, cinq charges en nombre rond. On peut, avec un travail forcé et si le refroidissement est rapide, arriver à achever le traitement d'une charge en 12 heures, mais l'installation doit dans ce cas être très grande. On peut alors mieux utiliser les gaz carboniques, on a en outre de cette façon une réserve et l'on est toujours sûr de pouvoir refroidir pendant un temps suffisamment long, ce qui est très précieux en été.

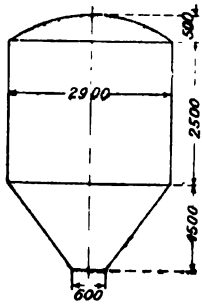


Fig. 69. — Chaudière de précipitation ; figure schématique d'une chaudière d'un système de quatre.

Cinq charges à 14 m³ en nombre rond donnent 70 m³. C'est la quantité de la saumure ammoniacale calculée dans le Chapitre II (p. 107), qui doit être traitée en 24 heures. Chaque mètre cube de saumure doit donner 143 kg. de soude.

Si dans la partie cylindrique de la chaudière de précipitation la saumure monte jusqu'à 1500 mm., il reste encore libre 1 m. du cylindre. Si, par conséquent, le liquide est dilaté par les gaz qui y sont introduits, de façon que le niveau s'élève de 300 à 500 mm., il reste toujours dans le cylindre un espace libre de 500 à 700 mm. Cela suffit pour empêcher un entraînement de la dissolution. L'ajutage par lequel les gaz s'échappent se trouve encore à 200-300 mm. de la partie cylindrique. Si de petites quantités du liquide traité s'échappent en même temps que les gaz, cela n'a pas beaucoup d'importance.

Il arrive quelquefois, d'après différentes indications, que le liquide écume fortement dans les chaudières de précipitation. En pareils cas, il est passé de grandes quantités de la solution d'une chaudière dans l'autre. Mais je n'ai moi-même jamais observé rien de semblable dans la pratique. Je suppose que, toutes les fois que cela s'est présenté, cela tenait à des irrégularités dans le travail. On avait peut-être rempli à un niveau trop élevé les chaudières de précipitation ou bien le compresseur marchait trop rapidement. Il a pu se produire une obstruction. Dans ce dernier

Digitized by Google

cas, il s'accumule entre le point obstrué et le compresseur une certaine quantité de gaz comprimé plus fortement qu'à la pression qui règne ordinairement. Si alors, sous l'influence de la pression plus forte, l'obstruction disparaît subitement, le gaz comprimé se détendant tout à coup peut facilement produire le débordement du liquide. Une soupape laissée fermée par inadvertance et que l'on ouvre ensuite rapidement peut agir de la même façon qu'une obstruction.

Il faut maintenant calculer la contre-pression que les gaz ont à surmonter dans la précipitation. Dans chaque chaudière de précipitation, la solution occupe en totalité une hauteur de 3000 mm. Comme le tuyau d'entrée débouche à 200 mm. au-dessus du fond du cône, il ne reste qu'une hauteur de 2800 mm., à travers laquelle les gaz doivent passer. Pour les quatre chaudières du système la colonne de liquide, dont la pression doit être surmontée, s'élève donc à 11,2 m.

Le poids spécifique de la solution est différent dans les différentes chaudières. La saumure ammoniacale affluente, dont l'ammoniac doit être transformé complètement en carbonate d'ammonium, a en nombre rond un poids spécifique de 1,190 ; ce dernier s'élève pendant le cours de la saturation jusqu'à 1,250 et il reste à ce chiffre. Mais le poids spécifique de la solution claire séparée du bicarbonate n'est pas aussi élevé. Cette solution n'a à la fin de la précipitation que 1,130 environ de poids spécifique. La solution qui se trouve dans les chaudières de précipitation contient cependant en suspension tout le bicarbonate et celui-ci agit alors sur le poids spécifique de la même manière que des sels en dissolution. On doit donc compter en moyenne pour le liquide contenu dans les chaudières un poids spécifique de 1,220.

Je prends le poids spécifique des liquides *avant* l insufflation des gaz, car c'est la hauteur de la colonne qu'ils forment qui est comptée. Cette hauteur est bien augmentée par l'insufflation des gaz, mais d'un autre côté le poids spécifique du liquide est diminué par les gaz qui y sont en suspension. La pression de la colonne liquide reste donc toujours à peu près la même.

Digitized by Google

On a admis précédemment 11,2 m. comme hauteur de la colonne liquide. En multipliant ce nombre par le poids spécifique 1,220, on a une colonne d'eau de 13,6 m. = 1,36 atm. en nombre rond. C'est donc la contre-pression qui règne dans les chaudières de précipitation. Il faut encore ajouter la pression résultant du frottement des gaz dans les tuyaux et les soupapes, soit 0,3 atm. et, la contre-pression dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac et dans la colonne de lavage, soit 0,6 atm. On a donc en tout une contre-pression de 1,36 + 0,3 + 0,6 = 2,26 = en nombre rond 2,3 atm. d'excès de pression dans le conduit devant la première chaudière de précipitation.

Dans les colonnes de Solvay, la contre-pression est, d'après les différentes indications, égale à 1,5-2,5 atmosphères.

Il est à remarquer, dans notre exemple, que les gaz du four à chaux ne doivent pas passer à travers les quatre chaudières de précipitation, mais seulement à travers trois. Dans ce cas, la contre-pression pour le compresseur du four à chaux, qui a à refouler le plus grand volume, est inférieure à 1,9 atm. en nombre rond. Il faut encore ajouter à ce chiffre 0,1 atm. en nombre rond pour la contre-pression dans le scrubber derrière le compresseur et pour le frottement à partir du compresseur jusqu'aux chaudières de précipitation. Le compresseur, qui aspire les gaz du four de calcination et doit toujours les refouler dans la première chaudière de précipitation, a cependant à surmonter la pression totale de 2,36 atm., à laquelle il faut encore ajouter 0,1 atm. pour la contre-pression dans le scrubber et le conduit. Mais ce compresseur n'a qu'un faible volume à refouler.

La pression totale que les compresseurs ont à surmonter s'élève par conséquent à 2,0 et 2,4 atm. d'excès de pression.

En employant un système de six chaudières de précipitation pour la production de 10000 kg. de soude en 24 heures, on peut compter les dimensions suivantes pour chaque chaudière (voy. la figure schématique ci-après ; fig. 70).

Diamètre de la partie cylindrique . . . . = 2750 mm.
Diamètre de la partie conique inférieurement. = 600 »

Digitized by Google

Hauteur de la partie cylindrique	=	2200 mm.
Hauteur de la partie conique.	=	1200 »
Convexité du fond supérieur.	=	500 »
La capacité du cône s'élève à.	=	3,02 m³
La capacité de la partie cylindrique à 1200 mm. de hauteur est, la section étant = 5,94 m², égale à.	=	6,12 »
Total. . . .	=	9,14 m³

Pour chaque charge, on peut compter 18 heures ; on peut par conséquent avec 6 chaudières traiter 8 charges en 24 heures.

Huit charges de 9 m³ donnent 72 m³ ; 70 m³ de saumure ammoniacale doivent être traités en 24 heures.

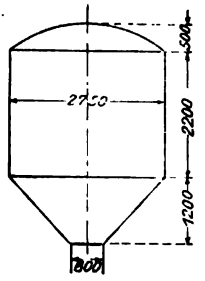


Fig. 70. — Chaudière de précipitation ; figure de schématique d'une chaudière d'un système de six.

Si la saumure occupe dans la partie cylindrique de la chaudière de précipitation une hauteur de 1200 mm. et si lors du refoulement des gaz elle monte en nombre rond de 200-500 mm., il reste encore un espace libre de 500 à 700 mm., auxquels il faut ajouter la hauteur du fond supérieur convexe. Ce qui a été dit précédemment sous ce rapport, à propos du système à quatre chaudières, est également applicable au cas qui nous occupe.

La contre-pression hydrostatique se calcule de la manière suivante :

Dans chaque chaudière de précipitation, le liquide occupe une hauteur totale de 2400 mm., dont il faut retrancher 200 mm., parce que le tube d'insufflation des gaz débouche à cette hauteur au-dessus du fond. Il reste donc pour chaque chaudière 2200 mm. ; cela fait pour les six chaudières du système 13,2 m. En multipliant ces 13,2 m. par 1,220 (le poids spécifique de la solution, comme plus haut), on obtient une colonne d'eau de 16,1 m. = en nombre rond 1,6 atm. Si l'on ajoute 1,0 atm. pour la résistance due au frottement dans les tubes et pour la contre-pression dans

Digitized by Google

les colonnes où ont lieu l'absorption de l'ammoniac et le lavage, le compresseur du four à chaux a à surmonter 2,3 atmosphères d'excès de pression et celui du four de calcination 2,6 atm. Dans le système à six chaudières, on pourrait éventuellement ne faire passer l'acide carbonique du four à chaux qu'à travers quatre chaudières. La contre-pression est par conséquent dans le système de six vases plus haute de 0,3 atm. que dans l'exemple de quatre vases.

Il est évident que l'on peut aussi dans le système de six chaudières, en modifiant les dimensions, obtenir que la pression hydrostatique ne soit pas plus haute que lorsqu'on emploie quatre chaudières. Il est en général possible pour une seule et même production de prendre des chaudières de dimensions tout à fait différentes, sans que l'on puisse précisément désigner un système comme étant absolument le meilleur. Les conditions locales doivent toujours entrer en ligne de compte.

Calcul de la chaleur mise en liberté dans les appareils à précipitation et refroidissement des appareils.

La chaleur qui est mise en liberté résulte de l'absorption de l'anhydride carbonique, qui, introduit à l'état gazéiforme, se dissout dans la saumure et se combine avec le carbonate d'ammonium, en donnant naissance à du bicarbonate d'ammonium. Ce dernier réagit aussitôt avec le chlorure de sodium en le transformant en bicarbonate de sodium, qui se précipite en majeure partie. Il se passe ici des processus très compliqués, dont l'explication au point de vue thermochimique est encore incomplète. On ne commet pas cependant une bien grande erreur en ne calculant que la chaleur mise en liberté par l'absorption par l'eau de l'acide carbonique gazéiforme.

La quantité de l'acide carbonique qui doit être absorbée dans les appareils de précipitation varie suivant la nature de la saumure ammoniacale introduite dans ces appareils. Il importe de savoir combien est grande la portion de l'ammoniac contenu

Digitized by Google

dans la saumure qui est déjà transformée en carbonate. Cette portion est différemment grande dans les différentes fabriques.

Conformément à l'exemple choisi et aux calculs relatifs à la chaleur mise en liberté dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac (voy. Chap. II), on doit admettre, que toute l'ammoniaque de la saumure ammoniacale est déjà transformée en carbonate simple, lorsque la saumure arrive dans les appareils de précipitation.

D'après le calcul effectué dans le Chapitre II, il y a dans la saumure ammoniacale, pour 10000 kg. de soude, 4900 kg. d'ammoniac. Ces 4900 kg. exigent pour leur transformation en bicarbonate d'ammonium environ 12700 kg. d'acide carbonique, quantité dont la moitié est déjà convertie. Il doit donc encore être absorbé par 24 heures dans les appareils de précipitation environ 6350 kg. d'acide carbonique.

La chaleur de dissolution de l'anhydride carbonique est de 127 cal. pour 1 kg. ; il en résulte donc qu'ici $6350 \times 127 = 793750$ cal. doivent être éliminées par le refroidissement.

Avec des serpentins réfrigérants placés dans un liquide, la transmission de la chaleur à l'eau de réfrigération est assez importante. Mais il faut considérer que les gaz, qui sont pour ainsi dire en suspension dans la dissolution, produisent un certain trouble ; en outre, la solution doit être portée autant que possible à la température de l'eau de réfrigération. On ne peut, par suite, compter qu'une très faible différence moyenne de température.

Dans le refroidissement extérieur des chaudières de précipitation, l'eau de réfrigération se refroidit par évaporation en ruisselant sur les vases en une couche mince. On peut ici, surtout avec un courant d'air énergique, obtenir un meilleur effet qu'avec les serpentins.

Mais dans tous les modes de réfrigération, les surfaces réfrigérantes sont incrustées par des dépôts de bicarbonate de sodium et de bicarbonate d'ammonium, ce dont souffre la transmission de la chaleur. La partie supérieure de la chaudière de précipitation non en contact avec le liquide est ordinairement recouverte

Digitized by Google

d'une couche de bicarbonate d'ammonium presque pur d'une épaisseur de quelques centimètres et qui empêche à peu près complètement une transmission de chaleur. La partie inférieure toujours mouillée par le liquide se recouvre aussi de croûtes ; cependant, celles-ci, chaque fois que l'on ajoute une nouvelle charge, se redissolvent en partie, de sorte qu'ici la croûte ne devient pas trop épaisse. Cela dure du moins assez longtemps, jusqu'à ce qu'enfin il se soit formé une croûte assez épaisse pour empêcher le refroidissement. Ces croûtes se composent principalement de bicarbonate de sodium.

Il est assez difficile d'apprécier le degré de conductibilité des parois incrustées. Mais on sait d'une façon positive, d'après les enseignements de la pratique, que la réfrigération de pareilles chaudières par arrosage extérieur est parfaitement suffisante. On peut de cette façon porter le contenu des chaudières de précipitation jusqu'à la température de l'eau de réfrigération.

Lorsque les incrustations sont devenues trop épaisses, il faut naturellement les enlever, et dans ce but on traite la chaudière par la vapeur. Dans les fabriques que je connais, un pareil traitement n'a été que rarement nécessaire.

La surface des chaudières de précipitation baignée par le liquide, laquelle peut être comptée comme surface de réfrigération dans le procédé par arrosage extérieur, est obtenue pour notre exemple par le calcul suivant.

De la partie cylindrique des chaudières, on ne peut compter que celle qui est remplie de liquide. Dans le système à quatre chaudières le liquide, après l'introduction des gaz, occupe une hauteur approximative de 1800 mm. (voy. p. 205). La périphérie, avec un diamètre de 2900 mm. [1], est égale à 9110 mm., la surface intérieure de la paroi touchée par la solution s'élève donc à $1800 \times 9110 = 16,4$ m².

[1] C'est le diamètre intérieur. Le diamètre extérieur s'élève à environ 20 mm. de plus ; cette différence peut cependant être négligée, de même qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de la suppression d'une partie de la surface réfrigérante par les ajutages adaptés sur la paroi, etc. Il ne s'agit d'ailleurs ici que de valeurs approximatives.

Digitized by Google

La partie conique des chaudières n'est mouillée que partiellement par l'eau ruisselant sur les parois ; on peut, par suite, ne pas tenir compte du cône comme surface réfrigérante pour le refroidissement par l'eau.

La surface réfrigérante, dont il y a lieu de s'occuper dans la réfrigération par arrosage extérieur, s'élève donc pour les quatre chaudières d'un système à 65 m² en nombre rond.

Si pour la réfrigération on choisit un serpentin, on peut prendre pour base ce nombre de 65 m² de surface de réfrigération pour 10000 kg. de soude en 24 heures. Mais on fait bien de compter, pour avoir une réserve, une surface plus grande, surtout si l'on ne dispose pas d'une eau de réfrigération à une basse température.

Dans le système à six chaudières dont il est question à la page 208, la surface interne de la paroi du cylindre mouillée par le liquide s'élève approximativement à 12,9 m² par chaudière, soit en tout à 77 m² environ. La surface de réfrigération, est ici un peu plus grande que dans le système à quatre chaudières.

On a déjà fait remarquer précédemment que l'expérience a montré que la réfrigération extérieure des chaudières de précipitation est suffisante pour porter leur contenu à peu près à la température de l'eau de réfrigération. Mais le refroidissement n'est pas seulement produit par l'eau de réfrigération (même dans le refroidissement par serpentin à l'intérieur de la chaudière), l'expansion des gaz carboniques y contribue aussi. Une grande partie de la chaleur mise en liberté pendant la longue durée de la saturation se dissipe aussi dans l'air par conduction.

Il est difficile de dire quelle quantité de chaleur est entraînée par l'expansion des gaz et le refroidissement par l'air. Ces quantités sont aussi très différentes suivant le mode du travail et la température extérieure. Il est évident que les gaz du four à chaux et du four à calciner, qui sont comprimés à 6 atm. environ, entraînent, lors de leur expansion, plus de chaleur que ceux

Digitized by Google

qui ne pénètrent dans les appareils qu'avec un excès de pression de 2 atm. seulement. Il faut en outre tenir compte de la pression avec laquelle les gaz s'échappent de la dernière chaudière de précipitation. La température avec laquelle les gaz pénètrent dans les chaudières et en sortent joue également un rôle.

La température extérieure exerce également une influence dans le refroidissement par l'air, qui fonctionne jusqu'à ce que commence le refroidissement par l'eau. La durée de ce dernier est très variable, elle peut constituer de 20 à 80 p. 100 de celle du traitement de la charge.

Les fabriques qui se servaient de chaudières de précipitation de très grand diamètre et d'une hauteur proportionnée, ont travaillé intentionnellement avec une très haute contre-pression, allant jusqu'à 6 atmosphères. Elles agissaient ainsi uniquement pour accroître dans de fortes proportions le refroidissement résultant de l'expansion des gaz. C'est en partie par le calcul que peut être résolue la question de savoir si une pareille réfrigération est plus avantageuse que l'installation d'une machine frigorifique particulière, destinée à amener l'eau de réfrigération à une très basse température, peut-être à 2°. Je préférerais ce dernier moyen ; on est alors plus maître de la réfrigération pendant tout le cours de l'opération.

En outre, lorsque les gaz sont refoulés par les compresseurs à travers une nombreuse série de chaudières, afin d'obtenir la haute pression de 6 atmosphères, ils se dilatent *peu à peu dans chaque chaudière*. Le refroidissement se répartit donc dans *toutes* les chaudières du système. Sont par conséquent aussi refroidies dans ces conditions des chaudières qui doivent encore conserver une haute température. Mais il est désirable de toujours concentrer pour ainsi dire le refroidissement à la fin de la charge dans la chaudière la plus saturée, ce qu'il n'est pas possible d'obtenir de cette manière. On pourrait éventuellement y arriver en établissant un récipient devant le système de précipitation, récipient dans lequel les gaz seraient refoulés sous une haute pression. Entre le récipient et les chaudières de précipitation, on intercale alors une soupape réductrice, qui abaisse la

Digitized by Google

pression, par exemple, de 6 à 2 atm.[1] De cette façon, les gaz arrivent très fortement refroidis dans les premières chaudières de précipitation et y produisent le refroidissement intense désiré.

Un pareil travail est cependant déjà assez compliqué et les soupapes de réduction ne donnent pas des résultats très satisfaisants. En outre, les grands compresseurs qui doivent comprimer à 6 atmosphères ont besoin de plus de réparations que des appareils de dimensions moindres, ce qui n'est pas sans inconvénient. Mais des compresseurs simples ne fournissent pas un travail avantageux avec de hautes pressions, parce que les espaces nuisibles font sentir très fortement leur action. Pour travailler plus avantageusement, on devrait employer des compresseurs compound ; mais alors l'installation est plus coûteuse.

Je serais tenté de croire, d'après les indications qui précèdent, qu'il serait plus avantageux de se procurer une machine frigorifique. On a alors l'avantage d'utiliser son travail dans l'absorption de l'ammoniac, la distillation et la calcination.

Considérations finales relatives au troisième chapitre

Lors des premières tentatives faites en vue de l'introduction de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, de grandes difficultés se sont présentées, précisément dans la précipitation du bicarbonate.

Difficultés mécaniques. — Il se produisait des obstructions dans les colonnes et dans les conduits, et par suite de cela les perturbations étaient si nombreuses que, la fabrication ne donnant aucun bénéfice, le travail dut être arrêté. Solvay eut aussi au début à souffrir sous ce rapport, car, ainsi qu'on l'a fait

[1] On suppose ici que le système de précipitation est disposé de telle sorte qu'il ne se produise pas de contre-pressions de plus de deux atmosphères.

Digitized by Google

remarquer précédemment, son succès date de la découverte de la tour de précipitation, c'est-à-dire, par conséquent, qu'il n'avait pas réussi avec les appareils usités auparavant à effectuer la précipitation d'une façon satisfaisante. Les pompes à air, lors de la précipitation, ont aussi occasionné des difficultés mécaniques.

Tous ceux qui se sont occupés de l'établissement de fabriques de soude à l'ammoniaque ont eu beaucoup de peine à surmonter les difficultés mécaniques, et on ne pouvait y arriver que par des expériences effectuées en grand dans la pratique. Car si l'on a recours seulement à la théorie ou à des expériences en petit, il est impossible de construire une colonne avec les dispositions qu'il convient. Il ne faut donc pas s'étonner que quelques fabriques aient complètement échoué et que d'autres aient dû être reconstruites plusieurs fois avant de parvenir à trouver les dispositions convenables.

Négligence de la partie chimique lors de la précipitation. — Si dans cette partie du travail on a fréquemment procédé d'une façon tout à fait défectueuse, cela tient à ce que beaucoup d'industriels ne connaissent qu'imparfaitement les processus chimiques. Il ne devrait pas, à proprement parler, en avoir été ainsi, des essais exécutés avec soin auraient fait découvrir la bonne voie. Dans un grand nombre de fabriques, la partie chimique a été fortement négligée, ce qui a entraîné quelquefois un insuccès complet. Dans le cas le meilleur, la fabrique a travaillé beaucoup moins favorablement qu'elle ne le devait avec les appareils qu'elle possédait. La cause de ce fait a fréquemment été attribuée à ce qu'on pensait que la fabrication de la soude à l'ammoniaque était plus l'affaire de l'ingénieur que du chimiste, et par suite de cela on en confiait souvent la direction exclusivement à des ingénieurs, qui n'avaient pas de connaissances chimiques suffisantes. Mais des chimistes de profession ont quelquefois fortement négligé la partie chimique.

Ce qui vient d'être dit est plus ou moins applicable à toutes les phases du procédé à l'ammoniaque, les conséquences de la

Digitized by Google

négligence de la partie chimique se font cependant sentir à un très haut degré, surtout lors de la précipitation. En outre, un travail défectueux dans cette phase de la fabrication se fait aussi très fortement sentir dans les autres, et c'est pour cela qu'il me semble convenable de parler ici de ces différents points avec un peu plus de développements.

Il nous faut tout d'abord porter notre attention sur le dégagement de chaleur lors de la formation du bicarbonate d'ammonium. Ce point n'a pas été généralement du tout considéré au début de la fabrication de la soude à l'ammoniaque ; il semble que fréquemment le développement d'une chaleur aussi intense a certainement surpris les industriels, car les premières constructions étaient totalement dépourvues de dispositifs de réfrigération ou ceux-ci étaient tout à fait insuffisants. Des cas semblables se sont fréquemment rencontrés. Lors de l'expérimentation en petit, ce développement de chaleur aurait déjà dû attirer l'attention, son intensité aurait pu alors être déterminée par un calcul simple. La non prévision de l'intense dégagement de chaleur est cependant excusable, parce que, encore aujourd'hui, la thermochimie est très négligée dans un grand nombre d'écoles de hautes études, mais moins encore qu'autrefois.

Le dégagement de chaleur dans les appareils à précipitation a occasionné au début de grandes perturbations, notamment lorsque la saumure ammoniacale ne contenait presque que de l'ammoniac libre. Par suite d'un trop fort échauffement, résultant d'un refroidissement insuffisant, il se volatilisait toujours du carbonate d'ammonium, qui obstruait les conduits. A cause de la trop haute température de la solution, l'absorption se faisait mal. Fréquemment, on pouvait assez facilement remédier à cet inconvénient en ajoutant aux appareils des dispositifs de réfrigération ; cependant, avec quelques appareils cela n'était pas possible, de sorte que de grands changements devenaient nécessaires.

Tandis que, tout d'abord, on ne chercha à trouver un remède qu'en ayant recours à un refroidissement plus intense dans les appareils de précipitation, on suivit plus tard un procédé plus

Digitized by Google

rationnel, consistant à enrichir plus fortement en acide carbonique la saumure ammoniacale avant son entrée dans les appareils de précipitation. C'est ce dont on peut trouver la mention, par exemple, dans les brevets de SOLVAY. Un pareil procédé doit certainement être préféré au moyen mécanique, consistant à comprimer les gaz carboniques beaucoup plus fortement que cela n'est nécessaire pour refroidir seulement de cette manière.

Influence de la teneur des gaz du four à chaux sur le processus de la précipitation. — Pour que la précipitation marche bien, il est très important que la teneur en acide carbonique des gaz du four à chaux soit aussi élevée que possible. Sans doute, ce n'est pas une chose simple que de perfectionner immédiatement un four à chaux, mais il est dans tous les cas absolument nécessaire de surveiller sa marche chimiquement avec le plus grand soin. Malheureusement, cela ne s'est pas toujours fait d'une façon satisfaisante, bien que cela eût toujours été facile à effectuer.

L'importance de la haute teneur des gaz du four à chaux peut être mise en évidence simplement par le calcul [1]. Pour fournir l'acide carbonique nécessaire pour 10000 kg. de soude, il faut en nombre rond 11000 m³ de gaz de four à chaux, si la teneur en acide carbonique s'élève à 30 p. 100 et si les gaz se dégageant contiennent encore 5 p. 100 d'acide carbonique. Si cette teneur rétrograde à 25 p. 100, on consomme déjà 14000 m³ environ de gaz de four à chaux, et si elle descend à 20 p. 100 la consommation s'élève à 20000 m³ environ. La pompe à air a par conséquent à effectuer un travail intense, pour lequel il est consommé, par 10000 kg. de soude, 500 ou 1000 kg. de charbon. De même, les appareils de précipitation rendent d'autant moins que la teneur des gaz en acide carbonique est plus faible. Par la seule amélioration de la marche du four à chaux, on obtient

[1] Il en a été parlé brièvement dans le Chapitre I ; voyez p. 50.

Digitized by Google

en plus 10-20 p. 100 de soude dans les mêmes appareils avec la même dépense de force pour la pompe à air.

Il faut également considérer le degré d'utilisation des gaz du four à chaux ; naturellement, il est également désavantageux que les gaz sortent avec une teneur en acide carbonique de 10 p. 100 environ ; ils agissent alors de la même façon que si primitivement ils contenaient cette quantité en moins. C'est évidemment une circonstance très fâcheuse lorsque ces deux inconvénients viennent à se produire simultanément, c'est-à-dire lorsque la teneur en acide carbonique des gaz introduits dans les appareils est relativement faible, tandis que celle des gaz sortants est relativement élevée. Il est même arrivé que 50 p. 100 seulement et même moins de l'acide carbonique contenu dans les gaz du four à chaux ont été utilisés.

Comme, avec les meilleurs dispositifs, il se perd toujours des traces d'ammoniac avec les gaz et qu'entre cette perte et la quantité totale des gaz il existe un rapport déterminé, il est évident que la perte en ammoniac avec de mauvais gaz de four à chaux et une mauvaise absorption est plus grande qu'avec de bons gaz et une bonne absorption.

D'après Pick (*loc. cit.*, p. 95), l'utilisation des gaz carboniques dans la tour de Solvay doit être complète, ce que Lunge met en doute, et je me rallie à son opinion. Si les gaz sortent avec une teneur de 2 à 3 p. 100 en acide carbonique, on peut être satisfait du résultat.

Influence de la concentration des dissolutions sur le processus de la précipitation. — L'emploi de solutions convenables est ce qu'il y a de plus important pour la bonne marche de la précipitation. C'était là autrefois le point le plus défectueux ; il s'est rencontré des cas qui certainement n'auraient pas dû se produire. On a déjà indiqué précédemment combien est grande l'influence de la concentration des dissolutions. Cependant, à cette place, on a seulement montré comment agit la composition défectueuse des dissolutions sur le rendement lors de la

Digitized by Google

précipitation, mais l'action s'étend aussi à d'autres parties du travail de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Lorsqu'on emploie une saumure ammoniacale n'ayant qu'une faible teneur en ammoniac, l'effet sur la précipitation est tel que le rendement est mauvais, et l'opération tout entière de la carbonatation dure presque tout aussi longtemps qu'avec une solution plus forte, qui donne un plus grand rendement.

On a employé fréquemment avec intention une teneur en ammoniac peu élevée, parce qu'on ne se rendait pas compte de l'influence de la teneur. Quelquefois cette influence ne s'est produite qu'ultérieurement, une grande quantité d'ammoniac de la solution ammoniacale étant entraînée avec les gaz par suite du fort échauffement pendant la carbonatation. Voici un exemple montrant comment agit une faible teneur en ammoniac : 70 m³ d'une solution contenant environ 29 p. 100 de chlorure de sodium et 3,5 p. 100 d'ammoniac ont donné en 24 heures, en nombre rond, 6000 kg. de soude, tandis que 70 m³ d'une solution renfermant environ 27 p. 100 de chlorure de sodium et 7 p. 100 d'ammoniac ont fourni dans le même temps, dans les mêmes appareils et avec emploi de la même force mécanique, 10000 kg. de soude. Il faut en outre considérer la consommation de sel qui, dans le premier cas, s'élève à peu près à 320 kg. par 100 kg. de soude, et dans le second à 180 kg.

Mais l'exemple choisi n'est pas le plus frappant. Dans quelques fabriques on a travaillé pendant des années avec des dissolutions ne contenant que peu de sel, parce qu'il avait été produit une forte dilution par les vapeurs ammoniacales humides ; cette circonstance a agi encore beaucoup plus défavorablement que la faible teneur en ammoniac. Par suite d'un contrôle défectueux, on n'a même pas remarqué la dilution produite ; il a pu aussi arriver que l'on n'ait pas reconnu l'importance de la dilution et qu'on l'ait regardée comme inoffensive.

J'ai même constaté dans une nouvelle installation que celle-ci fournissait des lessives ammoniacales, qui lors de leur entrée dans les chaudières de précipitation ne contenaient plus qu'envi-

Digitized by Google

ron 15 p. 100 de chlorure de sodium et 3 à 4 p. 100 d'ammoniac; en travaillant avec tout le soin possible, on ne pouvait arriver qu'à 18 p. 100 de chlorure de sodium. Le rendement s'élevait à 20-40 kg. de soude[1] par m³, avec une consommation de sel de 400 à 500 kg. par 100 kg. de soude. Des faits analogues m'ont été signalés par d'autres fabriques. Si maintenant, en pareil cas, les inconvénients ont été promptement reconnus et si des modifications ont été apportées, il n'y a rien à objecter, mais il est certain que pendant longtemps on a travaillé avec des solutions défectueuses. Cela m'a été affirmé par des personnes compétentes. Des indications semblables sont également fournies par les journaux ou autres publications chimico-techniques.

Ainsi, on trouve dans un ouvrage de Jurisch[2] des analyses d'eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, desquelles on peut tirer des conclusions sur la marche du travail. Pour chaque molécule de carbonate de sodium, Na^2CO^3, il se forme, comme on le sait, une molécule de chlorure de calcium, $CaCl^2$, qui est entraînée dans les eaux résiduelles ; celles-ci contiennent également le sel, qui se perd pendant le travail. Le chlorure de calcium correspond donc au chlorure de sodium transformé en soude et avec le rapport de ce chlorure de calcium au chlorure de sodium entraîné on peut déterminer le degré d'utilisation du sel total.

D'après Jurisch, les eaux résiduelles de la fabrique de soude de La Madeleine lès Lille, offraient en 1882-83, avec une densité de 11°,5 B., la composition *moyenne* suivante :

Chlorure de sodium	80,0	gr. par litre
— de calcium	25,0	— —
Chaux ($Ca[OH]^2$)	25,0	— —
Carbonate de calcium.	5,0	— —

Un calcul effectué d'après cette analyse montre que pour 100 kg. de soude il a été consommé environ 440 kg. de chlorure

[1] Il arrivait même qu'il ne se précipitait que quelques kilogrammes de bicarbonate par m³.

[2] Jurisch, *Die Verunreinigung der Gewässer*, p. 23.

Digitized by Google

de sodium ; cette fabrique a par conséquent travaillé avec une énorme perte. Il faut aussi ne pas oublier qu'il peut exister primitivement dans le chlorure de sodium employé du chlorure de calcium ou de magnésium, ce dont il n'est pas tenu compte dans le calcul. Le résultat serait de ce fait encore rendu plus mauvais, et cependant il l'est déjà suffisamment. Il serait un peu meilleur, si le sel contenait beaucoup de sulfate de sodium. Une partie du chlorure de calcium pourrait alors pendant la distillation être transformée en sulfate et précipitée. Cependant, dans l'analyse, qui indique de l'hydrate de chaux et du carbonate de calcium, il n'est pas du tout fait mention de sulfate de calcium. Une partie aurait dû rester en dissolution.

Autrefois on ne pouvait pas comprendre pourquoi des fabriques de soude à l'ammoniaque, au temps des hauts prix de la soude, ne pouvaient pas se maintenir, tandis que d'autres prospéraient avec des prix beaucoup plus bas. Cela s'explique par la défectuosité dans la conduite du travail, dont il vient d'être question.

Le faible rendement résultant de solutions trop diluées lors de la précipitation eut ici la conséquence suivante :

1° Les appareils furent mal utilisés,

Et on consomma ;

2° Relativement beaucoup de force mécanique ;

3° Relativement beaucoup de travail et de surveillance, et

4° Beaucoup de sel,

Ce sont là, on peut le dire, déjà bien des inconvénients, mais la liste n'en est pas encore épuisée. A cela s'ajoute l'action sur la distillation. Lorsque de pareilles lessives faibles, comme dans les exemples cités, sont carbonatées, on obtient, on le comprend, relativement plus d'eaux résiduelles (lessives de filtration). Ainsi, par exemple, pour la production de 10000 kg. de soude en 24 heures, avec un rendement de 140 kg. de soude par m³, il se produit, en nombre rond, y compris l'eau de lavage, 80 m³ de lessive de filtration, tandis qu'avec le rendement de 70 kg. de soude par m³ on a en nombre rond 150 m³ de cette lessive. La quantité ne s'élève pas tout à fait au double, parce qu'il n'est pas

Digitized by Google

employé pour le lavage du bicarbonate une quantité d'eau deux fois plus grande.

On a donc à chauffer, lors de la distillation, pour une seule et même quantité de soude, dans un cas presque deux fois plus de lessive que dans l'autre.

Voyons maintenant combien est chargée la distillation dans notre exemple de la fabrique de la Madeleine. La lessive contenait par m³ 25 kg. de chlorure de calcium[1], correspondant en nombre rond à 24 kg. de soude; pour 100 kg. de soude, il s'écoulait donc 100/24 = 4,15 m³ de lessive, soit 415 m³ pour 10000 kg.

On peut se contenter de 120 m³ de lessive résiduelle et l'on doit se contenter de 180 m³ tout au plus. On voit par là combien la distillation est disproportionnellement chargée, par suite de défectuosités dans le travail de la précipitation. Les appareils devaient dans ce cas être plus de deux fois plus grands qu'il n'était nécessaire, et alors il se perdait une masse de chaleur. On doit admettre que la lessive de distillation est évacuée à 120° au moins. Si nous comptons 20° comme température moyenne de la lessive arrivant à la distillation, la différence s'élève à 100°. On peut admettre comme moyenne de la chaleur spécifique des lessives de distillation 1,0 par litre; par conséquent, chaque litre de lessive sortant de l'appareil entraîne 100 cal.

Un calcul comparatif de la consommation de chaleur donne alors le résultat suivant :

1.	= 120 m³	= 120000	litres	à 100 cal.	=	12000000 cal.
2.	= 180 »	= 180000	»	à 100 cal.	=	18000000 cal.
3.	= 415 »	= 415000	»	à 100 cal.	=	41500000 cal.

Dans le dernier cas, il se perd donc avec les lessives s'écoulant des appareils 2350000 cal. de plus que dans le deuxième cas et 29500000 de plus que dans le premier.

[1] J'ai eu plus tard au sujet de ces nombres une polémique avec Jurisch (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898). Cependant les nombres indiqués par Jurisch et employés par moi n'en subirent aucune modification. Jurisch indique de nouveau expressément les nombres en question comme des *moyennes*.

Digitized by Google

Si l'on compte que dans un kilogramme de charbon il y a 5000 calories utilisables, ces pertes représentent une consommation de charbon de 4700 kg. de plus que dans une fabrique travaillant bien. C'est surtout la conséquence de la conduite défectueuse du travail de la précipitation.

En outre, les pertes de chaleur par rayonnement de la chaudière de distillation, avec les énormes quantités de lessives traitées, sont dans tous les cas aussi plus grandes qu'avec un bon travail.

J'ai même eu connaissance d'un cas dans lequel, par suite du défaut d'un contrôle chimique, il fut également consommé par une fabrique 330 kg. de sel pour 100 kg. de soude ; naturellement, la distillation fut également chargée à un degré proportionnellement grand.

Contre les défectuosités, dont il vient d'être question, les meilleurs appareils ne peuvent être d'aucun secours. Lorsque les lessives ammoniacales sont trop faibles, le meilleur appareillage ne peut ni élever le rendement, ni décharger la distillation.

Pompes à air employées pour la carbonatation

Les pompes à air, qui refoulent les gaz du four à chaux et du four de calcination dans les appareils, jouent un rôle important dans la préparation du bicarbonate. De mauvaises pompes à air qui ont constamment besoin de réparations peuvent être une cause de perturbations dans la fabrication tout entière. Dans les premiers temps de l'industrie de la soude à l'ammoniaque, quelques fabriques allemandes éprouvèrent de très grandes difficultés, qui étaient dues précisément à l'emploi de pompes à air défectueuses. Comme, lors de la précipitation, les pompes à air doivent fonctionner jour et nuit sans aucune interruption, il est nécessaire qu'elles soient très bien construites et très solides, afin qu'il ne se produise pas d'arrêts. Les arrêts des compresseurs à air sont la cause des plus grandes perturbations dans les colonnes de précipitation, parce que le bicarbonate se dépose

Digitized by Google

aussitôt et produit des obstructions. Avec les pompes à air qui nécessitent de fréquentes réparations, une pompe de réserve est toujours absolument indispensable. Mais, même avec de bonnes pompes, il est toujours prudent d'avoir une réserve.

Dans ces dix dernières années, les pompes à air ont subi de nombreux perfectionnements. Dans les nouvelles constructions, on a notamment tellement réduit les espaces nuisibles que de nouveaux perfectionnements sous ce rapport semblent à peine possibles. Les dispositifs de Strnad, de Burckhardt et Weiss, de Sommeiller, etc., se sont montrés tout à fait convenables pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Dans les pompes à air les espaces nuisibles font sentir leur action à un degré beaucoup plus grand que dans les pompes à liquides ; c'est ce qui a lieu notamment pour les compresseurs qui travaillent à haute pression.

« Le piston d'un compresseur a, par exemple, une course de 1000 mm. Si l'espace nuisible est égal à 1 p. 100, il correspond, par conséquent, à un espace de 10 mm. de longueur. Si maintenant il y a dans cet espace un gaz avec une tension de 6 atm. abs., on devrait, pour réduire cette tension à 1 atm. abs., procurer un espace qui soit six fois aussi grand, c'est-à-dire que le piston devrait faire une course de 50 mm., pour procurer cet espace. De la course du piston, qui a été plus haut admise égale à 1000 mm., il ne resterait pour la période d'aspiration qu'une course de 950 mm. Il n'y aurait donc d'utilisé que 95 p. 100 de la course du piston.

Mais, si l'espace nuisible s'élève à 5 p. 100 de l'espace parcouru par le piston, 50 mm. seraient alors la course correspondant à l'espace nuisible. Pour amener le volume du gaz de 6 atm. abs. à 1 atmosphère, l'espace, par conséquent aussi la course, devrait être augmenté de $6 \times 50 = 300$ mm.; le piston devrait donc faire une course de 250 mm. Il ne resterait alors, de la course du piston tout entière, pour la période d'aspiration, que 750 mm. Il n'y aurait donc d'utilisé que 75 p. 100 de la course de piston.

On voit d'après l'exposé qui précède combien est grande l'in-

Digitized by Google

fluence de l'espace nuisible sur l'effet utile volumétrique [1] ».

Les ingénieurs Burckhardt et Weiss ont trouvé le moyen de rendre inoffensifs les espaces nuisibles, du moins au point de vue de l'effet utile volumétrique. Ce moyen consiste à dériver sur l'autre côté du piston la pression qui existe dans l'espace nuisible à la fin de la période de compression et à la compenser à l'aide d'une disposition particulière.

Bien qu'avec cette construction l'effet utile volumétrique soit augmenté, elle a cependant l'inconvénient d'exiger une dépense de force notablement plus grande.

Pompe à air de Strnad. — Le système de Strnad, consistant en ingénieuse combinaison de tiroirs circulaires et de soupapes, permet de réduire au minimum l'espace nuisible. La figure 71 représente une pompe à air construite d'après ce principe.

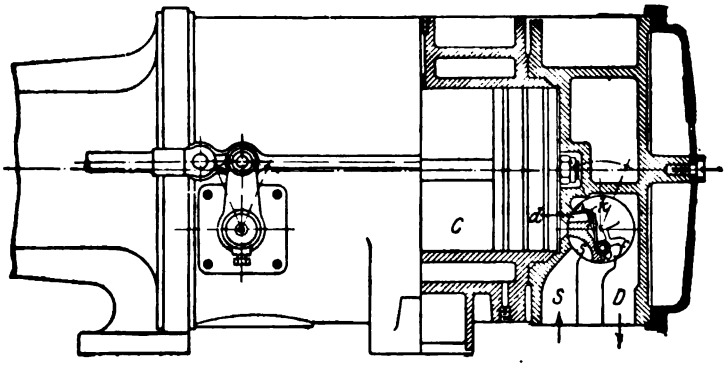


Fig. 71. — Pompe à air de Strnad.

De l'espace S, d'où il doit être aspiré, le gaz pénètre par l'espace creux *s* du tiroir circulaire R dans le cylindre C et de là par le canal de sortie *d* du tiroir circulaire dans la chambre de compression D. La sortie commence au moment où, dans le cylindre, la tension de compression dépasse la tension qui règne dans la chambre de compression. Le clapet *k* fermant le canal

[1] Cette explication est empruntée à une brochure sur les pompes à air de Strnad, publiée par la Fabrique de machines Th. Calow et Cie.

Digitized by Google

de sortie *d* s'ouvre alors automatiquement. Lorsque le piston a atteint le point mort, qui correspond à la fin de la période de compression, comme cela est représenté dans la figure 71, le tiroir circulaire ferme le canal *d* et le clapet *k* est fermé par le ressort *f*, pendant le recul du piston. Pendant tout le temps que dure ce mouvement du piston, la fermeture du clapet peut s'opérer avec toute la lenteur que l'on désire, et comme il n'y a plus d'excès de pression, cette fermeture peut, avec un grand nombre de courses de la machine avoir lieu sans bruit. Il est évident que, grâce à cette disposition, on n'a que de très petits espaces nuisibles, et, en effet, ces espèces s'élèvent rarement à plus de 1 p. 100. Ce distributeur est actionné par un excentrique simple formant avec la manivelle de la machine un angle de 90° environ. De cette façon, on obtient que la section du canal d'aspiration s'ouvre plus largement à mesure qu'augmente la vitesse du piston, de sorte qu'il n'y a nulle part de perte de tension.

Les compresseurs de Strnad fonctionnent parfaitement, et il en est de même des pompes à vide du même système.

Pompe à vide de Köster. — Pour montrer une autre construction, je donne dans la figure 72 la représentation d'une pompe à vide avec équilibre de pression, d'après le système de Köster[1]. Elle fonctionne de la manière suivante :

Lorsque le tiroir complètement déchargé est dans la position moyenne (comme dans le dessin), l'équilibre de pression a lieu de façon que la quantité de gaz comprimé contenue dans l'espace nuisible passe de l'autre côté du piston par la voie *b-f-h-g* ; mais cela ne peut arriver que lorsque l'angle *c* du tiroir a préalablement fermé le canal de refoulement *d*. On voit immédiatement d'après cela, qu'un reflux du gaz comprimé, même si la soupape de retenue ferme mal, n'est pas possible, de sorte que la fermeture a lieu doucement et tranquillement uniquement sous l'influence du ressort. Si maintenant le tiroir continue son mouvement vers la droite, il ferme d'abord le canal *f* et met en com-

[1] Brevet allemand n° 75230.

Digitized by Google

munication le canal *b* avec l'espace *a* duquel l'air doit être aspiré, et cela jusqu'à ce que le piston ait atteint *à droite* presque exactement le point mort. Entre temps, le tiroir est revenu dans sa position moyenne, et c'est ainsi que s'établit l'équilibre de pression de la quantité de gaz comprimée du côté droit pendant le mouvement du piston *de gauche à droite* et restée dans l'espace nuisible.

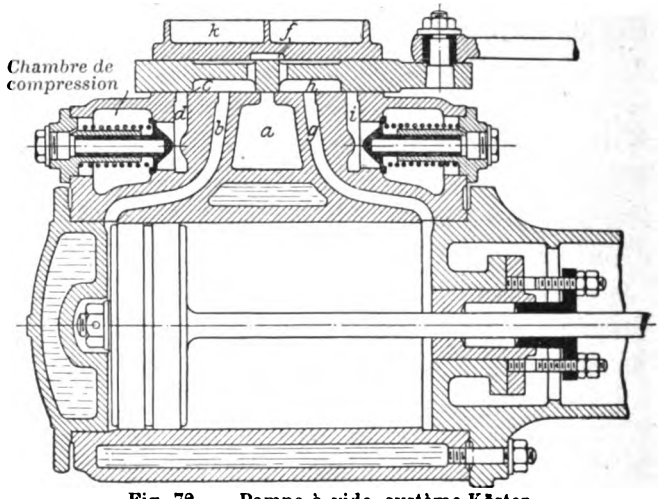


Fig. 72. — Pompe à vide, système Köster.

Le jeu qui vient d'être décrit se produit maintenant en sens inverse, lors du mouvement du piston *de droite à gauche*.

Comme on l'a dit, le tiroir est complètement déchargé, étant bien exactement ajusté entre la plaque frottante et une plaque fixe *k*, formant couvercle, entre lesquelles il glisse. La plaque *k* est pressée par des ressorts, qui peuvent céder à la dilatation du tiroir.

La chaleur qu'abandonnent les gaz par suite de leur diminution de volume produit dans les compresseurs un échauffement, qui est plus ou moins intense, suivant le degré de la pression. C'est pour cela qu'il faut ici pourvoir à un refroidissement. Avec un faible échauffement et des compresseurs avec cylindre d'un petit diamètre, il suffit de refroidir l'enveloppe du cylindre Avec une haute pression et un grand diamètre, ce refroidisse-

Digitized by Google

dissement extérieur ne suffit plus; on doit alors refroidir intérieurement. On peut employer pour cela, et c'est ce qu'il y a de plus convenable, une petite pompe actionnée par le compresseur lui-même et à chaque course de l'eau froide est injectée dans le cylindre. Un pareil dispositif ne peut pas convenir pour toute pompe à air ; la pompe doit de prime abord être construite de façon que l'eau injectée puisse être facilement refoulée du cylindre. Cependant l'injection d'eau dans les cylindres est plus nuisible pour ces derniers que le refroidissement extérieur.

Si l'on travaille à haute pression, par exemple, à 6 atmosphères environ, il est convenable d'avoir recours à des compresseurs compound. Dans le premier cylindre d'une pareille pompe, le gaz est comprimé à 3 atmosphères environ, et passe ensuite dans un récipient et de là dans le cylindre à haute pression, dans lequel la compression est portée à 6 atmosphères. Dans chaque cylindre, la différence de pression entre le gaz aspiré et le gaz comprimé s'élève à trois atmosphères.

Les compresseurs, comme les pompes à vide, sont toujours à double effet. Il est tout à fait convenable de ne réunir ensemble les tubes par lesquels sort le gaz comprimé qu'à une certaine distance des cylindres. Chacun des deux tubes reçoit alors un robinet d'arrêt, et de cette façon il est possible, lors de la visite ou de la réparation d'un tiroir sur un des côtés des compresseurs de fermer le robinet correspondant et de continuer à travailler seulement avec l'autre côté. Ce dernier travail de la pompe suffit toujours pour maintenir le bicarbonate suffisamment en suspension.

Dans toute construction, on ne peut pas établir cette disposition. Les compresseurs de Strnad, construits par la société Th. Calow et Cie, à Bielefed, peuvent cependant toujours être livrés avec cette disposition, qui dans la pratique s'est montrée tout à fait convenable.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

SÉPARATION DU BICARBONATE DE SODIUM D'AVEC L'EAU MÈRE OU FILTRATION

Généralités. — Cette opération a pour but principal l'obtention dans un état de pureté aussi grand que possible du bicarbonate de sodium, qui doit alors être aussi exempt que possible d'eau adhérente.

Ce but est en lui-même assez facile à atteindre ; la difficulté consiste en ce que l'on doit travailler avec une quantité d'eau de lavage aussi faible que possible. Plus on emploie d'eau de lavage, plus il se perd de bicarbonate, car ce dernier est un sel assez facilement soluble dans l'eau, quoique plus difficilement soluble que le chlorure de sodium et le chlorure d'ammonium, sels desquels il doit être séparé par le lavage.

La séparation du bicarbonate d'avec l'eau mère n'est plus aujourd'hui effectuée qu'à l'aide de filtres. On a avec raison abandonné les appareils centrifuges (turbines ou essoreuses) autrefois employés dans ce but. Le travail avec ces appareils est beaucoup plus coûteux et plus compliqué que la filtration sur des filtres à succion. En outre, lors du lavage dans des turbines, il faut de la part de l'ouvrier une très grande attention ; on doit beaucoup compter sur son habileté, si l'on ne veut pas obtenir de la soude très impure ou subir des pertes de bicarbonate. Mais, même avec la plus grande attention et les meilleurs ouvriers, on perdra avec les appareils centrifuges plus de bicarbonate qu'avec les filtres. En effet, dans le premier cas on doit laver une couche épaisse seulement de 10 à 15 cm., tandis qu'on a sur les filtres une couche de bicarbonate de 50 à 80 cm. d'épaisseur, et il est, par suite, évident que le lavage d'une couche épaisse de

Digitized by Google

sels solubles peut être effectué avec moins de pertes que celui d'une couche mince. En employant des chaudières de précipitation simples, par conséquent en évacuant d'une façon intermittente les solutions carbonatées achevées, il se produit encore avec les essoreuses cet autre inconvénient, que l'on ne peut pas avoir un assez grand nombre de ces appareils pour recevoir en une seule fois tout le contenu d'une grande chaudière de précipitation ; on serait donc forcé de laisser inactive une chaudière de précipitation où la carbonation est achevée, jusqu'à ce que son contenu soit turbiné, ou bien on devrait avoir un réservoir particulier pour y placer la masse à turbiner. Un autre inconvénient du travail avec les appareils centrifuges consiste en ce que la perte en ammoniac y est relativement très grande. Pour ces raisons, je ne m'occuperai pas plus longuement ici des appareils centrifuges.

Appareils à filtrer de Solvay. — Occupons-nous d'abord des appareils à filtrer employés par Solvay. Dans le brevet du 27 novembre 1887, sont indiqués différents filtres ; l'un d'eux est représenté par la figure 73 ; on doit se figurer le tube K en communication directe avec le tube K (de la figure 36, p. 143), par lequel sort de la tour de précipitation le liquide tenant en suspension le bicarbonate.

Solvay désigne cet appareil sous le nom de filtre à vide continu ; il le décrit de la manière suivante :

« Dans une grande fabrication, on doit éviter les filtrations multiples et intermittentes. Dans la construction de mon filtre à vide continu, j'ai apporté des perfectionnements, que l'on peut voir dans les figures 73 à 76 [1].

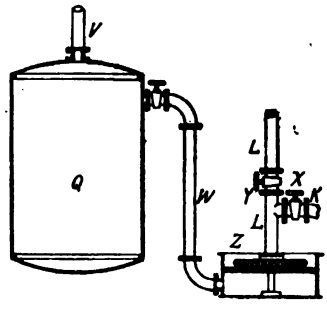


Fig. 73. — Appareil de Solvay pour la filtration du bicarbonate de sodium.

Le liquide saturé du bicarbonate

[1] Dans la description du brevet les figures ont d'autres numéros.

Digitized by Google

est écoulé en quantité quelconque de la colonne, par le tube K, sur le filtre, les robinets X et Y étant ouverts. Par le tube L, je fais arriver la quantité d'eau nécessaire pour le lavage. Voici maintenant les perfectionnements que j'ai réalisés :

1° Afin d'étaler et de laver uniformément sur le filtre le bicarbonate de sodium, j'emploie un tube perforé rotatif Z, dont la rotation est produite par la réaction résultant de l'écoulement latéral du liquide (tournique hydraulique).

2° Pour produire le vide, je me sers d'une pompe à piston d'eau. Je lui donne une nouvelle destination, pour laquelle elle est particulièrement propre, parce qu'elle supprime presque complètement tous les espaces nuisibles.

Je l'emploie aussi pour l'absorption de l'ammoniac entraîné par l'aspiration de l'air ou du gaz et je protège ainsi les armatures métalliques de la pompe, qui autrement sont promptement attaquées par le gaz. L'eau de lavage contenue dans la pompe peut être de la saumure, car l'ammoniac à absorber est soit du carbonate d'ammonium, soit de l'ammoniaque caustique, qui peuvent se dissoudre dans l'eau salée, avant que cette dernière ne soit envoyée dans l'appareil où a lieu l'absorption de l'ammoniac. Dans ses détails de construction, cette pompe a subi les perfectionnements suivants, qui sont représentés dans les figures 74 à 76.

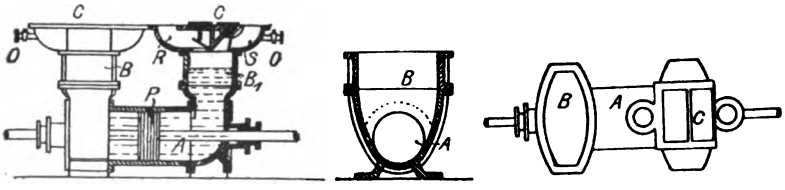


Fig. 74, 75 et 76. — Pompe à piston d'eau pour filtrer avec vide, système Solvay.

A est le corps de la pompe, P le piston, B et B_1 sont des caisses à eau, entre lesquelles se meut le piston. C, C sont les couvercles, R les soupapes de refoulement ou clapets, S les soupapes d'aspiration, O des robinets par lesquels on introduit l'eau. Je signalerai ici tout spécialement la disposition des soupapes

Digitized by Google

ou clapets, qui par leur position sur le couvercle n'apportent aucun trouble dans les mouvements de l'eau, pas plus que dans les dimensions relatives et la forme des caisses à eau. Cette pompe fonctionne du reste de la même manière que toutes les autres.

Dans le réservoir Q (fig. 73), on produit le vide par l'intermédiaire du tuyau V et le liquide venant du filtre est aspiré par le tuyau W dans ce réservoir, d'où il est envoyé dans la colonne distillatoire. Deux ou plusieurs de ces réservoirs sont mis alternativement en service ».

Le filtre qui vient d'être décrit ne mérite pas la dénomination de *continu*, car le travail de tout le dispositif doit toujours être interrompu pour l'enlèvement du bicarbonate lavé. Un filtre agirait d'une façon continue, si le schlamm de bicarbonate y arrivait sans interruption et si le bicarbonate pur d'une part et l'eau mère d'autre part en sortaient aussi sans interruption. Les indications fournies par Solvay sont en général trop brèves, pour qu'on puisse se rendre exactement compte de la construction du filtre ; on ne voit pas bien, par exemple, comment le bicarbonate lavé doit être enlevé.

Solvay a également décrit dans le même brevet un autre dispositif de filtration :

« Afin d'éviter l'emploi d'un grand nombre de robinets, ainsi que l'appareil distributeur employé par moi lors de la filtration, j'ai imaginé un filtre continu, qui est représenté par les figures 77 et 78.

L'appareil à filtration se compose d'un réservoir rond A, divisé en un nombre quelconque de compartiments, en huit, dans le cas représenté par le dessin. Chaque compartiment est recouvert avec une grille ou une plaque perforée G, sur laquelle est placé un tissu filtrant convenable, comme de la flanelle, de la toile, etc., et par-dessus ce tissu, pour le maintenir, est posée une toile métallique. Ces compartiments s'étendent jusque dans le pied du réservoir et ils sont en communication, par des ouvertures qui se trouvent dans la plaque de fond P, avec l'intérieur du soubassement du réservoir formant une caisse C. Cette caisse C est par-

Digitized by Google

tagée en trois compartiments ; le compartiment c_1 est destiné à recevoir le liquide descendant dans les compartiments A_1, A_2 et A_3, tandis que c_4 reçoit le liquide de A_4 et c_5 le liquide de A_5, A_6 et A_7. Sous A_8, il ne se trouve aucun compartiment.

Le réservoir A peut tourner dans la direction indiquée par les flèches sur la plaque P_1 du support de A ; cette rotation est intermittente et les choses sont disposées de façon qu'avec une rotation complète du réservoir A chacun des compartiments arrive à se trouver une fois au-dessus du point où il n'y a pas d'espace libre, de sorte que peu à peu chaque compartiment est amené dans la situation qui lui convient.

Je vais maintenant décrire le mode de fonctionnement de l'appareil dans la position représentée par les figures. A l'aide d'un séparateur, qui est en communication avec une pompe à vide, le chlorure d'ammonium contenant le bicarbonate de sodium est amené par un tube perforé communiquant avec le tube T, au compartiment A_1. Le liquide qui s'écoule se rend en c_1 et à l'aide d'un séparateur en communication avec une pompe il est vidé par le tube t, avec le liquide venant de A_2 et A_3, compartiments qui étaient déjà remplis avant de se trouver à la place de A_1. Tandis que, dans le compartiment A_2, le bicarbonate, qui se trouve sur le filtre, doit être desséché jusqu'à un certain degré, de A_3 arrive par le tube T_1 l'eau rassemblée en R_3 et R_4, laquelle a servi au lavage dans A_4 et a été amenée par c_4 et le tube t_1 en R_3 et R_4. En A_4 s'ajoute par le tube T_2 l'eau accumulée en R_1 et R_2, laquelle a servi pour le lavage en A_5, A_6 et A_7, et est arrivée par c_5 et le tube A_2 en R_1 et R_2. En A_5 est effectué le dernier lavage avec de l'eau pure, arrivant de R par T_3. Pendant que A_6 et A_7 servent pour la dessiccation, le bicarbonate est vidé en A_8, ce qui peut être fait par des ouvriers à l'aide de râbles, ou automatiquement à l'aide d'une chaîne à godets ; on peut aussi enlever la cloison séparatrice S qui se trouve au-dessus de la surface filtrante et vider le bicarbonate au moyen d'un râble analogue à un soc de charrue.

Lors des rotations, qui ont lieu à des moments déterminés, chacun des compartiments vient à la place de A_2 et là il est rem-

Digitized by Google

pli avec le liquide venant de la colonne à absorption ; le bicarbonate en suspension dans ce liquide reste sur le filtre, et une nouvelle rotation l'amène aux endroits où le bicarbonate est

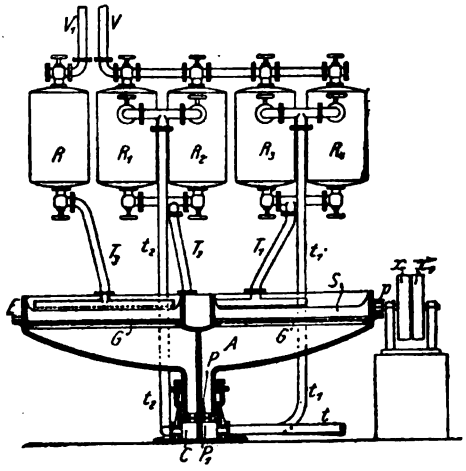


Fig. 77. — Appareil de Solvay pour la filtration méthodique du bicarbonate de sodium : coupe verticale.

systématiquement lavé, desséché et vidé. Le mouvement est produit par l'engrenage p, et les poulies à courroies x et x', dont l'une est fixe et l'autre mobile. Dans ce but, le réservoir est muni d'une couronne dentée E.

Le vide nécessaire pour aspirer l'eau de lavage dans les récipients R_1 à R_4 est produit par une pompe communiquant avec le tube V. L'eau destinée au récipient R arrive par le tube V_1. Les récipients R_1 à R_4 sont établis par paires, afin que l'un puisse se remplir tandis que l'autre est vidé. Au lieu de soupapes manœuvrées à la main, on peut en établir se mouvant automatiquement à l'aide de flotteurs. Il est évident que la forme et les dimensions de mon appareil à filtrer peuvent être modifiées ; l'essentiel est qu'il fonctionne de façon continue et, que l'on ait soin que les différentes phases de l'opération s'accomplissent simultanément dans toutes ses parties. »

Ce filtre, si ingénieusement qu'il soit conçu, ne fonctionne pas non plus d'une façon tout à fait continue, bien qu'il se rappro-

Digitized by Google

che déjà plus de ce principe que la construction décrite en premier lieu. Je serais tenté de croire que son emploi n'a pas donné de bons résultats dans la pratique. SOLVAY, relativement aux

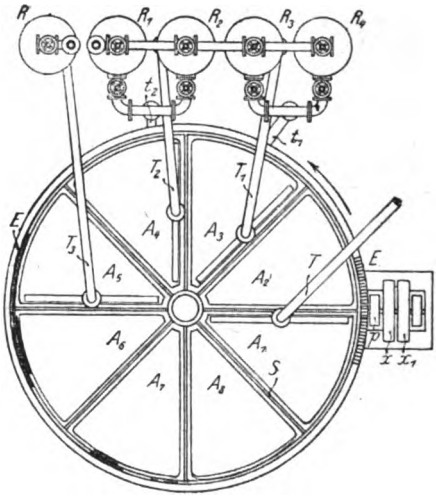


Fig. 78. — Appareil de Solvay pour la filtration méthodique du bicarbonate de sodium ; plan.

filtres, est également passé des constructions compliquées aux dispositifs plus simples.

D'après les renseignements que j'ai pu recueillir, il y a dans plusieurs fabriques travaillant d'après SOLVAY de simples filtres à succion, de forme quadrangulaire ou ronde dont la capacité oscille entre 5 et 10 m³.

D'après BRADBURN[1], les filtres en usage consistent en chaudières en fer avec double fond. Ce dernier se compose d'une grille en fer, sur laquelle est étendue une pièce de flanelle épaisse ; sur celle-ci se trouve une autre grille, pour protéger la flanelle, lorsqu'on enlève le bicarbonate.

Des fabriques de soude anglaises emploient, suivant BRADBURN, des filtres ronds, ayant environ 3 m. de diamètre et 1,80 m. de profondeur ; ces filtres sont établis dans le voisinage des ouvertures de chargement des fours de calcination, de sorte que

[1] *Zeitschrift für angewandte chemie*, 1898, p. 102.

Digitized by Google

lorsque le bicarbonate est déchargé des filtres il est jeté en un point, d'où il peut être chargé commodément dans le four[1].

Aux Etats-Unis, d'après BRADBURN, on se sert (dans les usines travaillant d'après le système de SOLVAY) de filtres longs et étroits, ayant 15 m. de longueur et 1,30 m. de largeur. Les filtres sont reliés à des monte-jus, sur lesquels agit une pompe à vide.

Le bicarbonate retiré des filtres est transporté aux fours de calcination à l'aide de wagonnets roulant sur des rails.

Ces filtres sont remplis jusqu'à ce qu'ils se soit formé une couche de bicarbonate épaisse de 500 mm. à l'état non lavé. L'épaisseur de la couche est réduite par le lavage à 350 mm. environ.

Observations de Bradburn sur la filtration. — D'après BRADBURN, le vide doit être maintenu, après l'écoulement de toute l'eau de lavage, jusqu'à ce que le bicarbonate soit aussi desséché que possible, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne soit plus assez humide pour qu'en en prenant une poignée la main ne soit pas mouillée et qu'écrasé dans la main il ne laisse pas échapper d'eau.

1 m³ d'un pareil bicarbonate pèse environ 875 kg. et 1000 kg. donnent à peu près 450 kg. de soude calcinée[2]. BRADBURN donne les indications suivantes relativement à la composition chimique de ce bicarbonate :

$NaHCO^3$. . . .	de 70	à 75	p. 100
Na^2CO^3	» 3	à 5	»
NaCl.	» 0,2	à 0,7	»
AzH^3.		0,56	»
Humidité . . .	» 24	à 25	»

Cette composition concorde en général avec les déterminations

[1] Une pareille installation n'est pas toujours possible. Dans d'autres fabriques, le bicarbonate est transporté aux fours au moyen de bandes sans fin et d'élévateurs.

[2] J'ai obtenu dans la pratique des chiffres différents, soit par mètre cube de bicarbonate (= 1400 kg. environ) 610 kg. de Na^2CO^3.

Digitized by Google

faites par moi sur un bicarbonate provenant de filtres bien conduits. Cependant, je n'ai jamais observé la présence de carbonate de sodium (je n'ai pas non plus fait d'essais à ce sujet), mais j'ai fréquemment trouvé plus d'ammoniac que ne l'indique Bradburn.

Le mémoire de Bradburn ne renferme pas de figures des filtres qu'il décrit. Ces derniers ont une forme analogue à celle du filtre qui est décrit plus loin et représenté par la figure 79.

Boulouvard[1] traite le bicarbonate au moyen de presses hydrauliques ; son appareil semble très compliqué, et c'est à peine si l'on peut admettre qu'il travaille aussi aisément et aussi avantageusement que les filtres simples à succion ; à mon avis, ces derniers doivent dans tous les cas être préférés.

Filtres à succion. — Si le bicarbonate de sodium était insoluble, ou au moins seulement très difficilement soluble dans l'eau de lavage, on pourrait lors de la filtration facilement réaliser un travail réellement continu d'après le principe du contre-courant, peut-être dans le genre de la lixiviation de la soude brute d'après le système Buff-Dunlop. Mais comme cela n'est pas possible, le mieux est d'avoir recours à des appareils de filtration simples, comme le sont les filtres à succion ordinaires déjà mentionnés.

Les *filtres à succion* sont quadrangulaires ou circulaires ; leur grandeur peut varier beaucoup, bien que sous ce rapport on doive se tenir dans certaines limites. On ne doit pas donner à la surface du filtre de trop grandes dimensions, parce que autrement l'aspiration uniforme de l'eau de lavage devient très difficile à effectuer. Les avis concernant la grandeur convenable peuvent être très différents, cependant on ira rarement au delà de 3 m. de diamètre pour les filtres circulaires et de 2,5 m. de côté pour les filtres carrés. On leur donne une hauteur telle que l'épaisseur de la couche de bicarbonate s'élève à 60 cm. environ.

[1] Lunge, *Handbuch der Sodaindustrie*, t. II, p. 72.

Digitized by Google

Les filtres sont ordinairement en fer, les filtres rectangulaires étant construits en fonte et les filtres circulaires en fer doux. La fonte résiste mieux que le fer doux à l'attaque des solutions salées ; cependant avec un travail continu l'usure, même avec le fer doux, n'est pas considérable. J'ai aussi employé avec beaucoup de succès des filtres en bois[1]; ces filtres ont l'avantage d'être peu coûteux et ils n'altèrent pas du tout la pureté du bicarbonate.

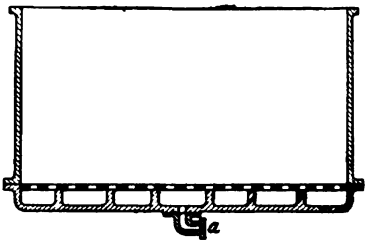


Fig. 79. — Filtre à succion ordinaire.

Le figure 79 représente un filtre à succion ordinaire à section carrée ; de pareils filtres sont très employés. Le fond perforé repose sur les arêtes venues de fonte avec la partie inférieure ; une pompe aspire la solution par l'ajutage *a*. Comme matière filtrante, on emploie des pièces de toile cousues ensemble dans la forme du filtre, de façon que les côtés de ce dernier soient complètement couverts. Les extrémités sont rabattues sur les bords supérieurs du filtre. On peut aussi prendre la toile filtrante pas beaucoup plus grande que le fond du filtre ; la toile est alors appliquée contre les côtés du filtre au moyen de liteaux en bois.

Au lieu d'une toile, on peut aussi employer une couche filtrante, qui est alors placée entre deux fonds perforés.

Pour former cette couche filtrante, le mieux est de prendre des pierres, que l'on dispose de façon que les gros morceaux se

[1] Suivant Lunge (*loc. cit.* p. 74), ils ne conviendraient que pour une petite fabrication ; mais je ne suis pas de cet avis. On peut très bien employer les filtres en bois avec un diamètre de 2,50 à 3 m. ; dans un grand nombre de grandes fabriques, les filtres en fer ne sont pas plus grands.

Digitized by Google

trouvent en dessous, les plus petits étant toujours en dessus, et les recouvrant finalement de sable fin ; ce dernier forme la couche filtrante proprement dite.

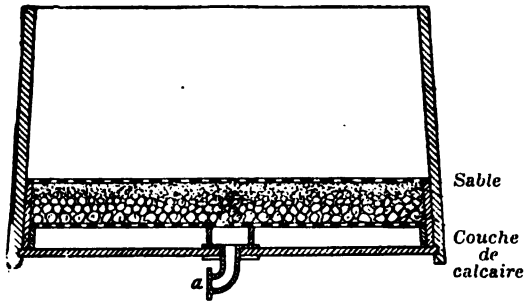


Fig. 80. — Filtre à succion en bois avec couche filtrante.

La figure 80 représente un filtre en bois, garni d'une couche filtrante, et dont la disposition est suffisamment mise en évidence par le dessin.

Le travail des filtres à succion est conduit de la manière suivante : à l'aide d'une pompe, on aspire d'abord l'eau mère, puis on mouille uniformément toute la surface du bicarbonate avec de l'eau et l'on aspire de nouveau celle-ci. Cette opération peut être effectuée de différentes manières. Ou bien on aspire directement du filtre la solution à l'aide d'une pompe à liquide, ou bien on fait communiquer le filtre avec un monte-jus et l'on fait le vide dans ce dernier à l'aide d'une pompe à air. Le vide ainsi produit agit sur le filtre et le monte-jus aspire la solution.

Avec le premier dispositif, la pompe peut refouler directement la solution dans un réservoir ou immédiatement dans la colonne distillatoire. La première manière de procédor est la meilleure, parce que la pompe ne refoule pas toujours la même quantité de liquide, pas même en marche régulière ; car dès que, lors du lavage, le bicarbonate de soude est devenu plus sec la pompe reçoit un afflux insuffisant[1]. Dans le deuxième cas, le monte-jus

[1] Il s'établit, il est vrai, une compensation, si la pompe aspire en même temps à un grand nombre de filtres.

Digitized by Google

sert en même temps de réservoir. Du monte-jus, la solution peut, par la pression de l'air ou à l'aide d'une pompe particulière être envoyé en un courant uniforme aux colonnes distillatoires.

Relativement au choix de la disposition, on doit se guider sur les circonstances particulières dans lesquelles on se trouve ; les deux dispositions ont donné de bons résultats et ont été adoptées dans la pratique. Lorsque le travail de la distillation n'est pas tout à fait continu et que des réservoirs pour l'eau mère à distiller sont nécessaires, le mieux est de choisir la pompe à air et le monte-jus, et cette disposition est aussi à recommander lorsque le bicarbonate est finement cristallin et se laisse difficilement laver.

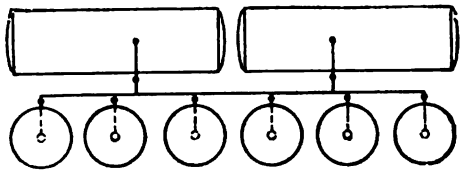


Fig. 81. — Batterie de filtres avec monte-jus.

La figure 81 est une représentation schématique de la disposition d'une batterie de filtres communiquant avec deux monte-jus. Le tuyautage est établi de façon qu'avec un seul monte-jus on puisse éventuellement aspirer tous les filtres en même temps, pendant que l'autre monte-jus est mis hors travail, afin de le décharger.

Pendant la filtration, il faut surtout faire attention à ce qu'aucune portion de l'eau de lavage ne passe inutilisée à travers les fissures qui se forment dans le bicarbonate. Il faut pour cela veiller à ce que l'eau de lavage soit aspirée uniformément dans toute l'étendue de la surface du filtre. Pour obtenir qu'il en soit ainsi, on doit toujours maintenir en bon état la couche ou la toile filtrante, de façon qu'elles soient uniformément perméables dans toutes leurs parties. Il ne faut jamais perdre de vue ce que doit être l'opération du lavage, laquelle consiste à déplacer l'eau mère

Digitized by Google

adhérente aux cristaux de bicarbonate au moyen d'un autre liquide, qui ici est l'eau. Celle-ci, en pénétrant dans les couches inférieures du bicarbonate se sature de ce sel, de sorte qu'il se produit une solution concentrée de bicarbonate. Lorsque le lavage est achevé, il se trouve dans la couche de bicarbonate, à la place de l'eau mère, une solution de bicarbonate pure. Il faut s'arranger de façon à se contenter d'une quantité aussi petite que possible. Toute quantité d'eau employée en excès correspond à une perte de substance. Dans un travail bien conduit, on emploie en eau de lavage 12 p. 100 environ du contenu de l'absorbeur envoyé sur le filtre. Pour 10000 kg. de soude, cela fait, avec un contenu de l'absorbeur de 70 m³, 8,5 m³.

Suivant Bradburn [1], la quantité de l'eau de lavage s'élèverait à 40-50 p. 100 du volume du bicarbonate. D'après d'autres indications de Bradburn (*loc. cit.*), il faut compter pour 10000 kg de soude environ 25 m³ de bicarbonate (1 m³ de bicarbonate = environ 875 kg., 1000 kg. de bicarbonate = environ 450 kg. de soude calcinée). D'après cela, il faudrait, en comptant 40-50 p. 100 du volume du bicarbonate, 10-12 m³ d'eau de lavage. D'après ma propre expérience, on peut se contenter de la quantité de 8,5 m³ mentionnée plus haut, en admettant que le travail soit l'objet d'une surveillance attentive.

Filtres à succion avec partie inférieure conique. — Les filtres décrits fonctionnent bien ; des perfectionnements sont cependant encore possibles. Il me semble qu'il serait pratique de donner aux filtres une forme conique, rappelant celle de la trémie ordinaire. Avec cette forme, le lavage peut être effectué plus facilement que sur des filtres à parois verticales. Comme on l'a déjà dit, avec ces derniers, notamment lorsqu'ils ont un grand diamètre, il est très difficile de conduire le lavage de façon que le liquide employé pour cela traverse en ligne droite la masse de haut en bas. Si la couche filtrante est obstruée en un point quelconque, ce qui peut facilement arriver avec une grande surface,

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 103.

Digitized by Google

il se forme dans la masse à laver des points morts qui ne sont pas du tout ou seulement peu touchés par l'eau de lavage. Avec un filtre allant en se rétrécissant en forme de cône, dans lequel la surface se réduit de plus en plus, cet inconvénient se produit beaucoup moins facilement, et il est aussi plus facile de maintenir propres de petites surfaces filtrantes. Un pareil filtre offre en outre cet avantage de permettre d'en retirer commodément le bicarbonate par un ou plusieurs trous d'homme ménagés latéralement; la figure 82 montre un filtre ainsi disposé. L'extraction du bicarbonate par le côté du filtre exige beaucoup moins de travail que sa projection par-dessus les parois latérales.

Nous ferons encore remarquer qu'on ferme souvent les filtres au moyen d'un couvercle, afin d'éviter des pertes d'ammoniac; cette pratique doit être recommandée notamment lors de l'emploi de solutions fortement ammoniacales. Le couvercle doit être disposé de façon qu'il puisse être facilement enlevé; le mieux est de l'établir comme un clapet, c'est-à-dire avec une charnière sur un de ses côtés. Le couvercle peut aussi être suspendu à des

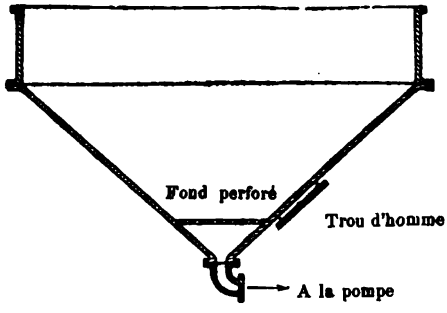


Fig. 82. — Filtre à succion avec partie inférieure conique.

chaînes avec contrepoids et être de cette manière facilement soulevé ou mis en place.

Lorsqu'on a du bicarbonate grossièrement cristallin, le lavage de ce dernier, lors de la filtration, est l'opération la plus facile de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Mais si le bicarbonate est en cristaux très fins, il forme un schlamm fin qui est très

Digitized by Google

compact et se laisse mal pénétrer par l'eau. Un lavage suffisant du bicarbonate, comme cela est absolument nécessaire pour obtenir un carbonate de sodium pur, est alors rendu très difficile, sinon impossible. Cette difficulté s'est produite à un si haut degré dans certains cas, que l'on dut se résoudre à changer les appareils servant à la précipitation [1]. Comme on l'a dit dans le Chap. III, on peut lors du travail de la précipitation régler le refroidissement de façon à obtenir facilement un bicarbonate en gros cristaux. Un lavage suffisant du bicarbonate finement cristallin ne peut pas être obtenu par le moyen de dispositions mécaniques ou seulement avec des frais disproportionnellement grands. On obtient le bicarbonate sur les filtres avec 25-30 p. 100 d'humidité adhérente. Cette teneur est due à la forme cristalline du bicarbonate ; plus les cristaux sont gros, plus on les obtient secs. Le mode d'aspiration exerce aussi une certaine influence. Si pendant la succion le bicarbonate est fortement battu et si l'on bouche avec soin les fissures qui peuvent se produire, on obtient un bicarbonate plus sec que sans ce traitement. En se servant de bonnes pompes à air, on obtiendra en général un bicarbonate plus sec que si l'aspiration n'est effectuée qu'avec une pompe à liquide.

Il est très important d'obtenir le bicarbonate aussi sec que possible, parce que l'eau qui doit être évaporée dans le four de calcination exige beaucoup de chaleur. Dans quelques fabriques, le bicarbonate venant du filtre est encore traité dans des turbines, afin de l'obtenir plus sec, et de décharger ainsi la calcination. C'est cependant un travail assez coûteux, et on peut se demander si le turbinage n'occasionne pas plus de frais qu'il n'en est économisé de l'autre côté. Je ne pense pas non plus que le turbinage fournisse un bicarbonate plus sec que celui qu'il est possible d'obtenir sur les filtres avec un travail soigné.

Un bicarbonate relativement humide non seulement occasionne plus de dépense lors de la calcination, par suite d'une plus grande consommation de charbon, mais encore il se comporte

[1] Voy. HALWELL. *Chemiker-Zeitung*, 1894, p. 786.

Digitized by Google

d'une façon très ennuyeuse, parce qu'il s'agglomère facilement et obstrue les appareils. Il peut même arriver que l'on ne puisse pas employer certains appareils pour la calcination d'un bicarbonate relativement très humide.

Digitized by Google

CHAPITRE V

DÉCOMPOSITION DU BICARBONATE DE SODIUM EN MONOCARBONATE DE SODIUM ET ACIDE CARBONIQUE OU CALCINATION

Lorsque le bicarbonate a été lavé, comme il a été dit dans le chapitre précédent, il doit être transformé en soude. Cette réaction, qui se passe d'après la formule :

$$2NaCHO^3 = Na^2CO^3 + H^2O + CO^3,$$

peut être effectuée de différentes manières ; cependant, autant que je sache, elle n'est généralement produite que par chauffage. Mais il est toujours intéressant d'examiner les autres moyens qui ont été proposés.

Anciens appareils de Solvay. — Occupons-nous en premier lieu des procédés de Solvay. Pour cela, il est nécessaire de considérer tout d'abord la préparation du bicarbonate sec d'après le brevet allemand n° 1733, du 27 novembre 1877. Cela est indispensable pour comprendre le procédé employé pour la calcination.

Solvay dit à ce sujet :

« Le traitement de ce sel présente des difficultés, il faut pour sa dessiccation une température de 59° tout au plus, température à laquelle il a de la tendance à s'agglomérer.

J'ai imaginé deux appareils qui conviennent aussi bien pour la dessiccation du bicarbonate que pour sa transformation en son monocarbonate. Ils sont disposés de façon que l'on puisse agir sur de grandes masses à l'aide d'un gaz chaud, dont la température peut être exactement réglée.

Les appareils sont représentés par les figures 83 à 85 et ils sont

Digitized by Google

pourvus sur le côté antérieur d'un régulateur de chaleur, l'air chaud pénètre dans ce dernier par le tube T et il communique à l'eau contenue dans le réservoir plus ou moins de chaleur, ce qui fait monter ou descendre le flotteur F. Lorsque le gaz chaud a une température trop élevée, le flotteur s'abaisse et soulève la soupape *r*, par l'intermédiaire du levier L ; il entre alors de l'air froid, et le gaz trop chaud est ramené à la température nécessaire, avant sa pénétration par le tube T_1 dans la caisse où a lieu la dessiccation.

Premier appareil (fig. 83). — Lorsque le bicarbonate de sodium a été convenablement divisé par agitation dans une double grille, il est introduit dans un récipient cylindrique vertical ou horizontal, dans lequel se meut très rapidement un agitateur par lequel le sel est divisé très finement, et celui-ci après avoir été desséché par un courant d'air chaud et ainsi réduit en une poussière fine se rassemble dans un récipient. A est le vase avec agitateur, dans lequel est projeté le bicarbonate à dessécher. Dans ce vase se trouve un arbre N avec un râcloir M, à l'aide duquel le sel est poussé par l'ouverture *c* dans le cylindre C. Dans le milieu de ce cylindre se trouve un arbre vertical S avec ailettes U, qui se meut très rapidement et réduit en poudre le bicarbonate, pendant qu'il est mis en contact intime avec de l'air convenablement chauffé, qui arrive par le tube T_1. Le bicarbonate ainsi desséché se dépose dans le récipient E, d'où il est retiré par la porte C, tandis que l'air se dégage par le tube H. Les étuves horizontales sont munies d'arbres avec ailettes.

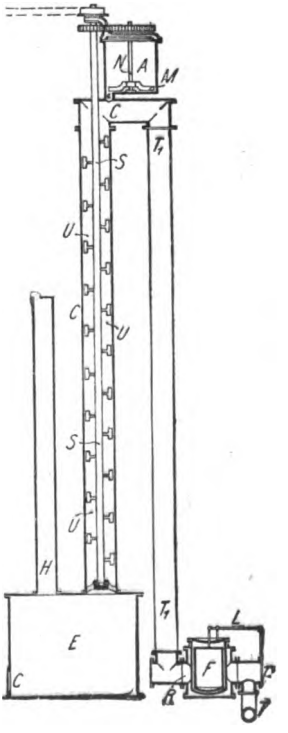


Fig. 83. — Premier appareil de Solvay pour la dessiccation du bicarbonate de sodium.

Digitized by Google

Deuxième appareil. — Cet appareil a une disposition analogue à celle d'un des appareils en usage pour l'épuration du gaz d'éclairage. Son mode d'emploi est cependant tout autre. Tandis qu'une action chimique se fait sentir sur le gaz, dans mon pro-

Fig. 84 et 85. — Deuxième appareil de Solvay pour la dessiccation du bicarbonate de sodium.

cédé, une substance solide est soumise à l'action physique de la chaleur. Les figures 84 et 85 représentent un semblable appareil, qui se compose d'une caisse A, munie d'une toile métallique ou d'un fond en tôle perforée B, fixée à la moitié de sa hauteur et sur laquelle est étendu le bicarbonate venant du filtre. L'air chauffé à une température convenable peut être introduit dans la caisse au-dessus ou au-dessous de B par les tubes T ou T_1. Si l'on emploie plusieurs de ces appareils, il est avantageux, en vue du chargement et de la vidange, de les réunir par un distributeur. »

Solvay a employé plusieurs moyens pour la décomposition du bicarbonate ; nous nous occuperons d'abord de la décomposition chimique. Celle-ci est décrite dans le brevet cité de la manière suivante :

« On effectue la décomposition du bicarbonate, par voie chimique[1] de la façon suivante, en employant une substance basique, qui se combine avec l'excès de l'acide carbonique et forme un monocarbonate. Dans ce but, j'emploie du gaz ammoniac, que je dirige sur le bicarbonate de sodium se trouvant dans le filtre ou dans l'appareil représenté par les figures 84 et 85, ou bien j'introduis le bicarbonate dans une lessive ammoniacale. Après la décomposition, le liquide est séparé du monocarbonate formé par une nouvelle filtration et un lavage subséquent, opération

[1] La décomposition du bicarbonate par la chaleur seule est du reste aussi une réaction chimique, il se produit un dédoublement complet de la molécule chimique $NaHCO^2$ et il se forme ainsi trois autres combinaisons chimiques.

Digitized by Google

durant laquelle l'appareil doit être maintenu suffisamment chaud. Avec ce procédé, on a l'avantage d'obtenir en même temps que la décomposition du bicarbonate une carbonatation préalable de l'ammoniaque qui sera employée ultérieurement. »

L'ammoniaque donnerait avec le bicarbonate la réaction suivante :

$$2NaHCO^3 + 2AzH^3 = Na^2CO^3 + (AzH^4)^2CO^3.$$

Le principe qui sert de base à ce procédé est certainement théoriquement exact. Ce qu'il importe pour la pratique c'est de savoir si son application ne présente pas de difficultés et si le procédé est plus avantageux que le simple chauffage direct.

D'après la très courte description de Solvay citée plus haut et d'après les figures qui l'accompagnent il est difficile de se faire une opinion relativement au premier point. Cependant il est douteux que la décomposition sur le filtre, avec une couche épaisse de bicarbonate, marche réellement bien. En outre, il n'est pas probable que l'ammoniac lors de son contact avec le bicarbonate humide, enlève complètement à ce dernier l'acide carbonique en excès (c'est-à-dire pour 2 molécules de bicarbonate 1 molécule d'acide carbonique). On doit admettre que, par suite de l'échauffement résultant de la combinaison de l'ammoniac avec l'acide carbonique, le bicarbonate et le monocarbonate humide qui se forme, doivent s'agglomérer, et que par suite de cela une partie du bicarbonate est soustraite à l'action de l'ammoniac et qu'une partie de cette dernière se dégage sans être utilisée.

Mais si de cette façon la transformation est réellement complète, on ne peut pas reconnaître que ce procédé ait un avantage sur la calcination directe simple.

Les appareils doivent être hermétiquement clos, afin qu'il ne se produise pas de perte d'ammoniac, et ils doivent par suite ne pas être très faciles à conduire. Lorsque l'opération est terminée, on a un mélange humide de carbonate de sodium et de carbonate d'ammonium. Ce mélange doit ensuite être chauffé, afin d'en expulser l'eau et le carbonate d'ammonium. Solvay n'a pas indiqué comment cette opération du chauffage doit être effectuée sur

Digitized by Google

le filtre ou dans un autre appareil. Le chauffage ne peut guère être pratiqué sur le filtre. Si maintenant on doit enlever le mélange en question et le porter dans un appareil particulier, où il doit être chauffé, il semble cependant plus avantageux de faire passer directement le bicarbonate dans l'appareil de chauffage (le four à calciner), sans effectuer préalablement le traitement par l'ammoniac, qui ne peut être d'aucune utilité. En tout cas, il faut bien se figurer qu'un courant de gaz ammoniac froid, que l'on fait passer à travers le bicarbonate, ne peut pas entraîner l'acide carbonique. On obtiendrait seulement comme résultat la précipitation de la majeure partie de l'ammoniac sous forme de carbonate. Pour que l'ammoniac entraîne l'acide carbonique, il faudrait le chauffer préalablement à une haute température. Il n'est pas douteux qu'un pareil chauffage serait relativement très coûteux. Pour toutes ces raisons, on ne peut pas admettre que Solvay ait réellement appliqué pendant longtemps son procédé dans la pratique.

L'autre moyen proposé par Solvay (*loc. cit.*) consiste à délayer le bicarbonate dans une solution aqueuse d'ammoniac. Il n'est pas douteux qu'il se produise alors une transformation complète d'après la formule précédente. L'exécution pratique sera facile jusqu'à ce point. Mais qu'a-t-on ainsi obtenu ? Il en résulte un liquide contenant une solution de carbonate d'ammonium, du carbonate de sodium et de l'ammoniac en excès. Il renferme en outre plus ou moins de carbonate de sodium en suspension, suivant le volume de solution qui est pris pour une quantité déterminée de bicarbonate. Pour obtenir la soude, il faut d'abord séparer par filtration le carbonate en suspension et ensuite le calciner. La solution filtrée doit, en vue de l'expulsion du carbonate d'ammonium et de l'ammoniac, être chauffée et on a alors une solution de soude, avec laquelle à vrai dire on ne peut pas faire grand chose.

On peut obtenir une pareille solution par ébullition directe de bicarbonate avec de l'eau, sans addition d'ammoniac.

Toute cette opération est si compliquée que nulle part on ne

Digitized by Google

peut y trouver un avantage ; elle n'est certainement point effectuée dans la pratique. L'idée du traitement par l'ammoniac pour décomposer le bicarbonate pourrait provenir de ce qu'on avait pensé réaliser ainsi une économie de chaleur[1]. Cette opinion serait cependant erronée. Car, lors du chauffage du bicarbonate, il faut à chaque fois la même quantité de chaleur pour expulser l'acide carbonique et l'eau, que l'on chauffe avec ou sans ammoniac. Lorsqu'on a recours à l'ammoniac, il est même en tout cas consommé pratiquement plus de chaleur que si l'on opère sans ammoniac. L'ammoniac, en se condensant dans le bicarbonate ou dans sa solution, abandonne en effet de la chaleur, qui est en partie perdue par le refroidissement inévitable. Lors de l'expulsion subséquente du carbonate d'ammonium, cette chaleur doit être remplacée. Si l'on veut décomposer le bicarbonate par ébullition dans l'eau, on n'a même pas besoin d'ammoniac pour cela. La décomposition s'accomplit d'elle-même d'une façon suffisamment complète ; nous donnons plus loin des indications à ce sujet[2].

La méthode généralement employée pour la décomposition du bicarbonate en carbonate de sodium, anhydride carbonique et eau, est le chauffage direct du sel dans des fours ou des appareils disposés spécialement pour cet usage. Il n'est pas douteux que cette opération, si simple qu'elle soit en elle-même, constitue une des phases de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, dont l'exécution dans la pratique a occasionné le plus de difficultés. Cela s'explique par deux raisons. La dessiccation et la calcination du bicarbonate seraient très simples, si ces opérations pouvaient être effectuées dans des appareils à dessiccation

[1] Solvay n'a peut-être fait breveter ce procédé que pour dérouter relativement au procédé réellement employé par lui pour la décomposition du bicarbonate de sodium.

[2] Staub, dans un brevet anglais (n° 7859, 1887), a également proposé la décomposition du bicarbonate en solution aqueuse au moyen de l'ammoniac, et d'une façon encore très compliquée. On ne voit pas quel avantage il en peut résulter.

Digitized by Google

ouverts ou dans des fours. Mais le bicarbonate contient une assez grande quantité d'ammoniac, qui en aucune circonstance ne doit être perdu, et en outre il convient aussi d'utiliser l'acide carbonique qui se dégage dans l'opération de la précipitation. On doit donc effectuer la calcination dans des appareils clos, desquels sont aspirés les gaz qui se dégagent. Des appareils clos de ce genre doivent être pourvus d'agitateurs, et comme le bicarbonate humide, lors de sa dessiccation, s'agglomère facilement, par suite de la formation du monocarbonate, il se produit fréquemment des obstructions et des perturbations dans le travail.

L'état physique de la soude à l'ammoniaque calcinée constituait une deuxième difficulté de l'opération de la calcination du bicarbonate. Cette soude, comparée au produit du procédé Leblanc, était très peu cohérente et légère. Comme beaucoup d'acheteurs, qui étaient habitués à la soude Leblanc dense, spécifiquement lourde, refusaient la soude à l'ammoniaque légère, les fabricants de soude à l'ammoniaque durent en tenir compte, et ils cherchèrent, en modifiant leurs appareils de calcination, à produire de la soude plus dense.

Chez beaucoup de consommateurs de soude ce n'était qu'une pure fantaisie de penser ne pas pouvoir employer la soude à l'ammoniaque spécifiquement légère. D'autres cependant avaient des raisons sérieuses, par exemple, les fabricants d'outremer et de verre. Ici, il faut surtout considérer que dans les vases de fusion on ne pouvait mettre autant de la soude légère que de la soude Leblanc dense. En outre, avec de la soude peu cohérente l'opération de la fusion n'est pas en général aussi facile à conduire. La composition chimique jouait aussi un rôle, la soude Leblanc contenait toujours encore un peu de sulfate de sodium, tandis que la soude à l'ammoniaque renferme du chlorure de sodium. On pouvait du reste facilement remédier à cet inconvénient, en ajoutant un peu de sulfate.

Lors de la fabrication des cristaux de soude l'emploi de la soude à l'ammoniaque donna tout d'abord lieu à quelques inconvénients ; on ne parvenait pas à obtenir de bons cristaux. Cela était dû à ce que cette soude contenait encore un peu de bicar-

Digitized by Google

bonate. C'est aussi ce qui a lieu encore fréquemment aujourd'hui pour la soude à l'ammoniaque calcinée du commerce. Une teneur de la soude en bicarbonate de sodium de 1 p. 100 et moins suffit pour qu'il ne se sépare que de petits cristaux spiculaires. On peut facilement éviter cet inconvénient en ajoutant à la solution de soude un peu de chaux caustique, de façon que la solution contienne quelques unités pour 100 de soude caustique[1].

Le désir d'obtenir directement une soude dense complètement exempte de bicarbonate, a conduit à la construction de dispositifs les plus différents; Solvay notamment en a proposé un très grand nombre. On a essayé d'obtenir la soude dense désirée dans *un seul* appareil et en *une seule* opération, et on a aussi cherché à chauffer de nouveau fortement dans un deuxième four la soude exempte d'ammoniac et contenant encore un peu de bicarbonate sortant du premier appareil. On a employé pour cela un four à réverbère ordinaire ouvert, disposé à peu près comme ceux qui sont en usage dans la fabrication de la soude d'après le procédé Leblanc.

Du reste, les préjugés qui existaient autrefois contre la soude à l'ammoniaque légère sont aujourd'hui presque complètement détruits. En outre, les consommateurs, qui avaient éprouvé tout d'abord dans leur fabrication de réelles perturbations dues à la soude légère, ont appris à se servir de cette dernière tout aussi bien que de la soude Leblanc dense qu'ils employaient autrefois. Cependant, pour quelques usages on prépare encore aujourd'hui au moyen d'un traitement spécial une soude particulièrement dense.

Dans le brevet allemand Solvay, du 27 novembre 1877, cité précédemment, sont représentés plusieurs appareils pour la décomposition du bicarbonate ; leur description est cependant si courte et les figures si schématiques qu'il est difficile de se rendre exactement compte de la marche des opérations. Cependant, comme ces indications constituent une série très intéressante d'idées, nous allons les donner dans les pages suivantes :

[1] Pour obtenir des cristaux durs, on a en outre l'habitude d'ajouter à la soude à l'ammoniaque quelques unités p. 100 de sulfate de sodium.

Digitized by Google

Solvay s'exprime ainsi dans la description de son brevet :

Fabrication du monocarbonate de sodium

« Pour la fabrication de la soude ordinaire (du monocarbonate), le bicarbonate doit être décomposé et calciné. Ces deux opérations peuvent être effectuées dans un seul et même appareil ou dans deux appareils séparés. J'ai apporté au procédé et aux appareils les perfectionnements suivants :

Décomposition du bicarbonate de sodium. — La décomposition peut avoir lieu dans les appareils représentés par les figures 83 à 85 (p. 247 et 248), à l'aide d'air chaud et sec ou à l'aide de vapeur surchauffée. Mais j'ai trouvé que de la vapeur ordinaire empruntée à un générateur peut être employée non seulement pour la lixiviation, mais encore pour la décomposition du bicarbonate. Je préfère l'appareil que représente la figure 86, parce qu'on peut en réunir plusieurs ensemble, de façon que la vapeur non condensée dans le premier appareil soit condensée dans les suivants et par l'adjonction d'un distributeur on peut la diriger dans l'un quelconque des appareils, ce qui permet de charger et de vider les appareils séparément.

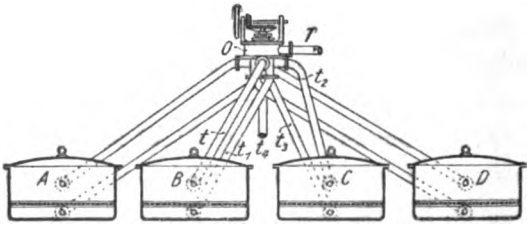


Fig. 86. — Appareil de Solvay pour la décomposition du bicarbonate.

La figure 86 représente en coupe verticale un des nombreux dispositifs, à l'aide desquels cette partie de mon invention peut être mise en pratique. A, B, C, D sont les vases pour la décomposition du bicarbonate, dont on peut employer un nombre

Digitized by Google

quelconque. O est le distributeur, dans lequel la vapeur est amenée par le tube T et qui permet d'isoler un ou plusieurs vases en vue de leur chargement et de leur vidange, pendant que les autres fonctionnent. Dans le cas où A et D sont isolés, la vapeur arrivant dans le distributeur O passe par t dans le compartiment supérieur de B, elle pénètre le bicarbonate qui s'y trouve contenu, elle retourne ensuite par t_1 dans le distributeur et de là par t_2 elle passe dans le compartiment supérieur de C, puis par t_3 elle revient au distributeur, pour enfin se rendre par t_4, en vue de l'utilisation du gaz carbonique, dans la colonne distillatoire[1].

La chaleur de la vapeur suffit pour la décomposition du bicarbonate. Par la condensation de la vapeur, la chaleur latente est utilisée pour cette décomposition, de telle façon que j'obtiens un effet beaucoup plus grand que si j'employais un gaz incondensable ou de la vapeur surchauffée. L'eau de condensation résultant de la vapeur ordinaire est employée pour le lavage et la lixiviation du bicarbonate de sodium ».

Je ferai remarquer relativement aux indications qui précèdent qu'il est douteux que la décomposition puisse être effectuée convenablement sur le filtre même. A l'aide de vapeur surchauffée ou d'air chaud, on peut certainement décomposer le bicarbonate, mais le premier moyen semble très coûteux et avec le second les gaz qui se dégagent sont très fortement dilués, ce qui en tout cas n'est pas agréable.

Le bicarbonate peut bien être décomposé par la vapeur ordinaire non surchauffée, mais alors il est impossible d'obtenir une soude sèche. Si la vapeur ordinaire abandonne de la chaleur pour l'expulsion de l'acide carbonique du bicarbonate, elle doit pour cela se condenser à l'état d'eau.

Si l'on fait passer un courant de vapeur dans le bicarbonate ordinaire jusqu'à décomposition complète ou presque complète de ce dernier, on obtiendra une solution de carbonate de sodium saturée, contenant encore en suspension plus ou moins de car-

[1] Il n'y a cependant aucun avantage à faire arriver l'acide carbonique dans la colonne distillatoire. (Note de l'auteur.)

Digitized by Google

bonate de sodium, suivant la quantité de chaleur qui se perd lors de la décomposition. Mais si la vapeur ne doit pas se condenser, il faut de prime abord lui communiquer une certaine quantité de chaleur par surchauffage. Cette quantité de chaleur en excès sert alors pour la décomposition du bicarbonate. La vapeur doit conserver sa chaleur latente et sa chaleur sensible de 100° au moins pour pouvoir se dégager. Un pareil procédé est coûteux. Bien que le surchauffage de la vapeur soit une opération simple, il se perd cependant une certaine quantité de chaleur, c'est-à-dire toute la chaleur propre de la vapeur; dans le procédé, celle-ci ne sert même que comme véhicule de la chaleur en excès produite par surchauffage.

Si, par exemple, la vapeur est surchauffée à 500°, elle peut, abstraction faite des pertes par refroidissement et par rayonnement, céder par kilogramme 200 cal. en nombre rond, pendant que la vapeur qui se dégage renferme encore 650 cal. Dans ce cas, il ne peut donc être utilisé théoriquement qu'environ 25 p. 100 de la chaleur employée, mais pratiquement dans le cas le plus favorable 20 p. 100 seulement. Plus fortement la vapeur sera surchauffée, meilleure pourra être en tout cas son utilisation, mais à cela s'opposent les difficultés de l'exécution d'un surchauffage intense.

Solvay dit que la chaleur de la vapeur suffit pour la décomposition du bicarbonate et que, par la condensation de la vapeur, la chaleur latente est utilisée de telle manière que l'on obtient une action incomparablement plus grande que si l'on emploie un gaz incondensable ou de la vapeur surchauffée. Mais alors cela n'est exact que lorsqu'on veut avoir une solution de soude; on ne peut pas obtenir de cette façon, comme on l'a déjà fait remarquer, du carbonate de soude sec. Il n'est pas probable que Solvay ait appliqué ce procédé dans la pratique.

L'opération dont il a été question jusqu'ici est appelée par Solvay *décomposition du bicarbonate*. Viennent maintenant dans le brevet les indications relatives à la calcination :

Digitized by Google

Calcination de la soude

« Lorsque le bicarbonate est décomposé et débarrassé de l'ammoniac, le monocarbonate obtenu doit être calciné, ce que je fais dans un four rotatif, qui ne permet pas une fusion de la soude. Mon four a une forme conique ou cylindrique, il est incliné et ouvert en avant et en arrière. Plus le feu est intense, plus j'active la rotation, ce qui fait avancer la soude plus rapidement.

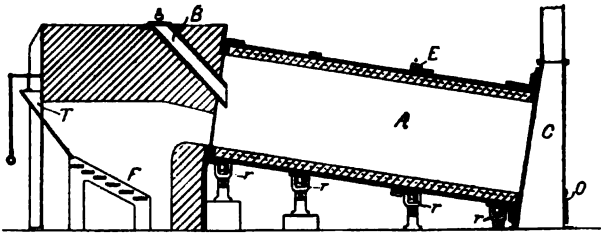


Fig. 87. — Appareil de Solvay pour la calcination de la soude, coupe longitudinale.

Ce four est représenté en coupe longitudinale par la figure 87 et en coupe transversale par la figure 88. A est un cylindre rotatif dont l'intérieur est revêtu de briques réfractaires. Il reçoit son mouvement de rotation par l'intermédiaire de la couronne

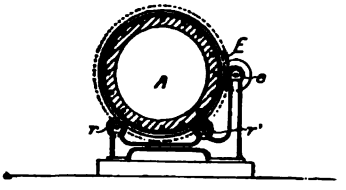


Fig. 88. — Appareil de Solvay pour la calcination de la soude; coupe transversale.

dentée E et de la roue également dentée *e*; il repose sur des galets *r* et *r*¹. Les gaz qui le chauffent sont produits dans le foyer F. Le combustible est introduit par la trémie T et la soude à calciner est chargée par le canal incliné B. La soude après sa calcination se rassemble en C et est retirée par la porte O. »

Digitized by Google

Appareil pour la décomposition du bicarbonate et la calcination de la soude

« Si la décomposition du bicarbonate et la calcination du monocarbonate sont effectuées dans un seul appareil, qui est chauffé extérieurement, comme celui que représentent les figures 89

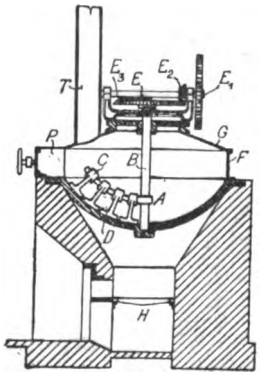


Fig. 89. — Appareil de Solvay pour la décomposition du bicarbonate et la calcination de la soude; coupe verticale.

à 91, il est nécessaire, surtout lorsqu'on emploie une haute température, de râcler continuellement la surface intérieure chaude de l'appareil. J'ai surmonté les difficultés que cela entraînait en plaçant les râcloirs D en position inclinée, l'angle obtus étant tourné en avant, l'angle aigu en arrière, de façon que leur tranchant détache la soude adhérente. La forme de ce tranchant

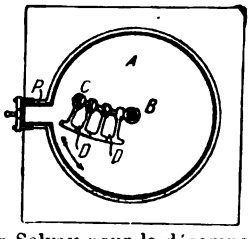


Fig. 90. — Appareil de Solvay pour la décomposition du bicarbonate et la calcination de la soude; plan.

dépend de la surface S à râcler (fig. 91). La flèche F indique la direction dans laquelle se meut le bras *c* de l'arbre B. »

Il semble douteux que les dispositifs de Solvay, représentés par

Digitized by Google

les figures 87 à 91, soient encore en usage. Ils ont probablement été remplacés par de nouveaux fours. L'un de ces nouveaux dis-

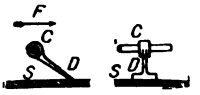


Fig. 91. — Disposition des râcloirs de l'appareil de Solvay (fig. 89 et 90).

positifs est représenté par la figure 92, empruntée au brevet allemand n° 43919, du 30 août 1887[1].

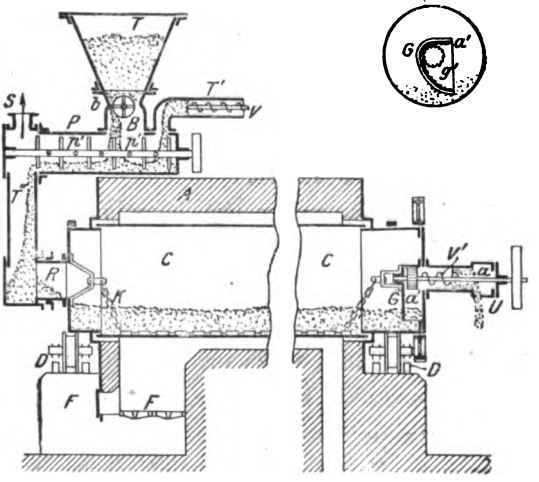


Fig. 92. — Nouveau four de Solvay pour la calcination de la soude.

« Le tambour en fer C tourne sur les galets mobiles D, à l'intérieur de l'enveloppe A chauffée par le foyer F et il est chargé avec un mélange de bicarbonate frais et de soude calcinée chaude, ce chargement étant effectué au moyen de la trémie T avec cylindre distributeur B *b* et du tuyau T′ avec vis de transport V ; de T et T′, les matières tombent dans la caisse P, d'où elle sont poussées peu à peu par l'arbre *p′* dans le tuyau T″, d'où elles passent dans la boîte R et le tambour C. La chaîne K empêche par son frottement l'adhérence du carbonate sur les parois du tambour.

[1] Voy. *Chemiker-Zeitung*, 1888, n° 82 ; *Chemische-Industrie*, 1889, p. 9.

Digitized by Google

L'extraction de l'appareil de la soude calcinée est effectuée au moyen d'un puisoir G, fixé sur le fond du tambour C et muni de dents *g'*, dans lequel, entre les dents *g'* et les dents *a'* de l'arbre *a*, sont écrasés les pelotons de soude qui ont pu se former. A l'aide de la vis de transport V', la soude retirée du tambour est amenée au tube U, par lequel elle sort de l'appareil. Un bouchon de soude forme ici, comme à l'extrémité du tube V, une fermeture suffisante. Les vapeurs et les gaz qui se dégagent pendant la calcination s'échappent par la tubulure S. »

Solvay, d'après le texte cité, mélange le bicarbonate humide avec de la soude calcinée achevée. Cette manière de procéder a sans doute pour but d'empêcher le bicarbonate d'adhérer aux parois ou aux bras agitateurs de l'appareil et par suite de produire l'arrêt de ce dernier. Solvay avait déjà proposé d'agir ainsi dans le brevet allemand n° 16131.

Dans le mémoire de Bradburn déjà mentionné plusieurs fois, il est dit que l'ancien appareil de Solvay analogue à une cuvette, qui a été d'abord employé dans les fabriques américaines, est remplacé par le nouvel appareil à torréfaction décrit dans le brevet américain n° 386264, du 24 juillet 1888. L'appareil actuellement en usage ressemble beaucoup, d'après la description de Bradburn, au four représenté par la figure 92. Il est employé dans les dimensions d'environ 18 m. de longueur et 1,5 m. de diamètre.

En Angleterre, suivant Bradburn, on se sert pour la calcination surtout des fours de Thelen, avec lesquels l'appareil de Solvay (fig. 92) a en principe une certaine analogie. Les fours de Thelen employés en Angleterre ont environ 12 mètres de longueur avec 1 m. de diamètre. Leur rendement est évalué à 10 tonnes environ par 24 heures.

Four à calciner de Rube. — La construction du four à calciner, pour lequel Rube a pris un brevet en Allemagne, offre un certain intérêt, bien que ce dispositif ait été supplanté par d'autres appareils meilleurs. Le four de Rube est représenté par les figures 93 à 96 ; le brevet en donne la description suivante :

Digitized by Google

« Lorsqu'on calcine le bicarbonate par chauffage à feu direct, les poussières entraînées et les produits de décomposition du

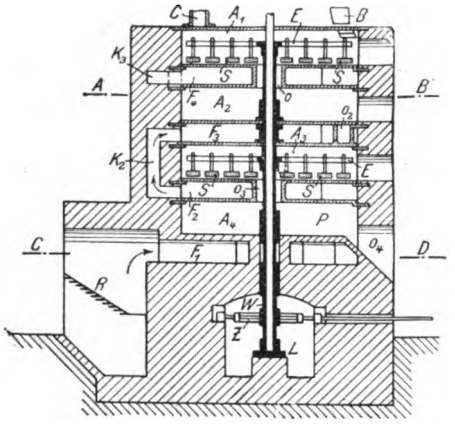


Fig. 93. — Four à calciner de Rube ; coupe verticale E F (fig, 95).

coke employé exercent une action fâcheuse sur la qualité du produit. Afin de faire disparaître cet inconvénient et en même temps de permettre d'utiliser pour la calcination n'importe quel combustible, l'inventeur emploie un four, qui est disposé de façon

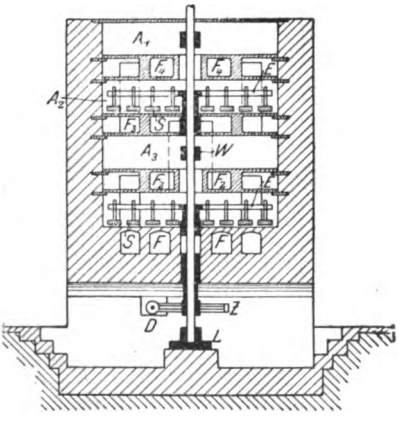


Fig. 94. — Four à calciner de Rube ; coupe verticale G H. (fig. 95).

que la flamme enveloppe successivement plusieurs chambres de

Digitized by Google

calcination superposées, qui il est vrai communiquent entre

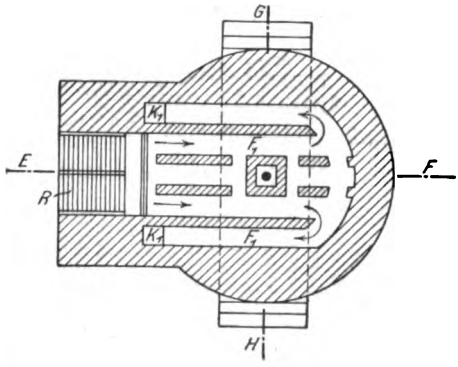


Fig. 95. — Four à calciner de Rube ; coupe horizontale CD (fig. 93).

elles, mais forment chacune un espace clos et dans lesquelles des agitateurs mécaniques accélèrent la calcination du bicarbonate en le retournant.

La figure 93 est une coupe verticale suivant EF (fig. 95), la figure 94 une coupe verticale suivant GH (fig. 95), la figure 95 une coupe horizontale suivant CD (fig. 93) et la figure 96 une coupe horizontale suivant AB (fig. 93).

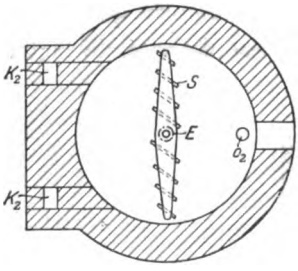


Fig. 96. — Four à calciner de Rube ; coupe horizontale AB (fig. 93).

Les gaz produits sur la grille R, en passant par le carneau F_1, chauffent le fond P en maçonnerie de la chambre de calcination A_4, puis ils se rendent par les canaux ascendants K_1, K_1 dans le carneau F_2, qui est séparé par des plaques de fonte des chambres de calcination ; de ces plaques, l'inférieure cède par rayonnement la chaleur des gaz à la chambre A_4 et la supérieure à A_3. Les gaz sont amenés de la même manière dans les carnaux F_3 et F_4 et après avoir produit leur effet ils passent par les canaux K_3 dans la cheminée.

Le bicarbonate circule en sens inverse. Il pénètre, par la trémie de chargement B, dans la chambre de calcination supérieure A_1.

Digitized by Google

Là, au moyen des agitateurs S, S, que portent les bras E, fixés à l'arbre vertical W reposant sur la crapaudine L, le bicarbonate est brassé et, grâce à la position de ces agitateurs, il est en même temps poussé de la périphérie de la chambre A vers le milieu, de sorte qu'il finit par tomber par O dans la chambre de calçination A_2.

Dans cette chambre se trouvent les agitateurs S tournant en sens opposé et qui poussent la matière du milieu vers la périphérie, de façon à la faire tomber par O_2, et ainsi de suite jusqu'à ce que, complètement calcinée, elle sorte de l'appareil en O^4.

Sur l'arbre W est fixée une roue dentée Z, à l'aide de laquelle il est mis en rotation par l'intermédiaire de la roue-hélice D.

Les gaz résultant de la calcination, qui ont une valeur toute particulière dans le procédé à l'ammoniaque, peuvent être évacués par la tubulure C, sans être dilués, afin d'être utilisés ultérieurement.

Ce four peut aussi être employé pour la calcination d'autres matières. »

Le principe de ce four est excellent et son travail doit être relativement bon. La disposition est cependant un peu compliquée et l'intérieur du four est difficilement accessible, de sorte que les obstructions, qui sont inévitables, peuvent entraîner de longs arrêts. La construction a en principe quelque analogie avec un four de Solvay, que Lunge a représenté dans son ouvrage sur la fabrication de la soude (t. II, p. 76).

Calcination par les gaz du four à chaux, d'après Honigmann. — Mentionnons encore le procédé proposé par Honigmann dans le brevet allemand n° 13782, du 18 juillet 1880. En voici la description d'après le brevet :

« Le bicarbonate, poudre humide, s'agglomérant au chauffage et conduisant très mal la chaleur, est d'abord moulé au moyen de presses en petits gâteaux denses de 1 à 3 cm. d'épaisseur ; de ces derniers, l'acide carbonique peut être expulsé,

Digitized by Google

comme d'une matière solide, telle que, par exemple, une pierre calcaire.

Les gaz du four à chaux K (fig. 97) passent, par le tuyau r', dans le cylindre calcinateur B. Le bicarbonate moulé chargé par d repose sur une tôle perforée inclinée et peut être retiré en o.

Le bicarbonate passant à travers la tôle perforée et tombant en p sur le fond du cylindre peut être enlevé de temps en temps par la porte o_1.

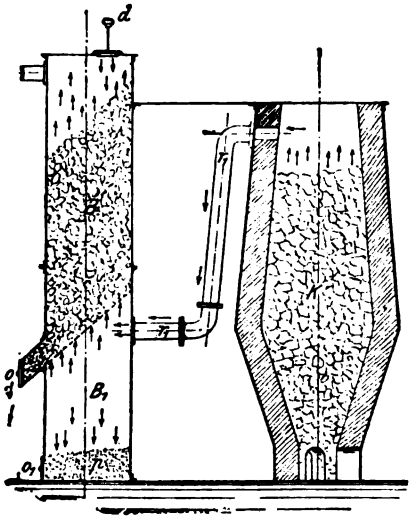


Fig. 97. — Appareil d'Honigmann pour la calcination du bicarbonate au moyen des gaz du four à chaux.

La chaleur des gaz du four à chaux suffit pour la calcination du bicarbonate, et les gaz du four sont ainsi enrichis par l'acide carbonique du bicarbonate ; tout l'ammoniac de ce dernier est aussi récupéré. »

L'idée d'utiliser la chaleur des gaz du four à chaux est tout à fait intéressante ; elle n'a point cependant été mise en pratique pendant un temps bien long. En tout cas, ce procédé n'est applicable que si l'on emploie les gaz d'un four à chaux travaillant très mal, dans lequel par conséquent il est dissipé beaucoup de combustible. D'un bon four à chaux les gaz se dégagent avec

Digitized by Google

une température relativement si basse qu'il n'est pas possible de s'en servir pour la calcination du bicarbonate. Pour pouvoir calciner ce dernier avec les gaz du four à chaux, on devrait en tout cas avoir de ces gaz une quantité plus grande que celle qui correspond à la quantité de chaux que l'on prépare pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Et alors, comme on l'a déjà dit, il est en outre nécessaire qu'il se perde beaucoup de chaleur dans le four à chaux.

Lunge (*loc. cit.*, p. 86), en exprimant la crainte que les gaz du four à chaux n'altèrent la pureté du bicarbonate par les poussières qu'ils entraînent, émet contre le procédé d'Honigmann une objection qui est aussi parfaitement justifiée. On ne peut pas dans ce cas soumettre les gaz à un lavage, parce qu'on leur enléverait leur chaleur.

Four à calciner de Thelen. — De tous les appareils à calciner, dont la disposition est exactement connue, c'est celui de Thelen qui s'est montré le meilleur ; il n'est qu'une voix de louanges sur son compte. L'appareil est analogue dans son

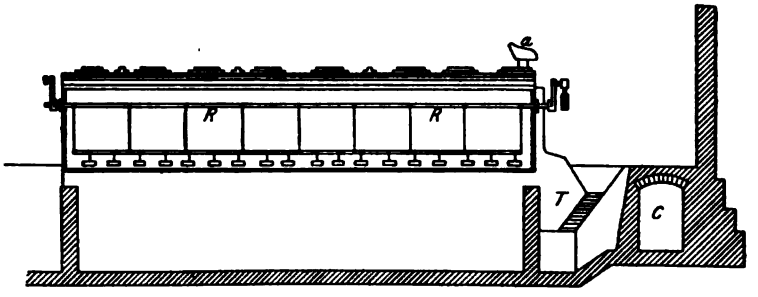


Fig. 98. — Four à calciner de Thelen ; coupe longitudinale.

ensemble à l'ancienne chaudière de Thelen du procédé Leblanc, qui a été généralement en usage pour l'évaporation des lessives. Ce dispositif est naturellement un peu modifié pour pouvoir être employé pour la calcination. L'agitateur a reçu une autre forme et un mouvement différent, et la chaudière a dû, pour son application spéciale à la calcination du bicarbonate, être cou-

Digitized by Google

verte, de façon que l'on puisse aspirer sans perte les gaz dégagés.

Les figures 98 à 100 représentent en coupes et en plan l'appareil de THELEN. Le bicarbonate est jeté dans la trémie *a* et, au

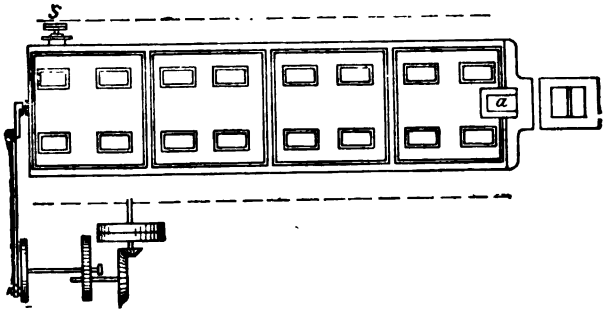


Fig. 99. — Four à calciner de Thelen ; plan.

moyen de l'agitateur R, il est amené peu à peu vers l'autre extrémité, où il arrive complètement desséché et en est retiré par un trou dont est muni le fond de l'appareil. Comme il y a toujours près de l'orifice de sortie une fermeture produite par la soude calcinée, l'air extérieur ne peut pas pénétrer dans l'ap-

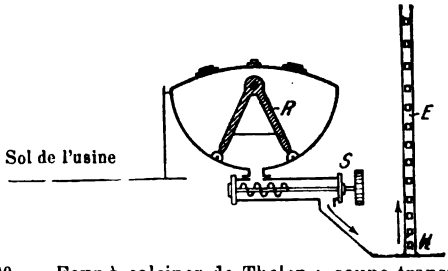


Fig. 100. — Four à calciner de Thelen ; coupe transversale.

pareil. La sortie de la soude peut être réglée au moyen du dispositif S représenté dans la figure 100. La soude tombe dans la fosse H, d'où elle peut être enlevée par l'élévateur E.

L'agitateur n'a pas un mouvement de rotation, mais un mouvement d'oscillation ; le transport du bicarbonate est effectué par les petites palettes placées dans une position un peu inclinée, que porte l'agitateur.

Digitized by Google

Le chauffage se fait au moyen d'un foyer avec grille à gradins T (fig. 98), comme celles qui sont en usage pour les lignites ou pour des houilles de peu de valeur. Si l'on se sert de coke ou de bons charbons, le foyer doit naturellement être disposé autrement. C est un canal pour l'enlèvement de la cendre.

Les gaz qui se dégagent sont aspirés en S (fig. 99). La pompe à air doit être réglée de façon qu'elle aspire toujours plus de gaz qu'il ne s'en dégage ; il est alors aspiré un peu d'air en même temps. Il est vrai que l'acide carbonique est ainsi dilué ; mais cela n'est pas aussi mauvais que s'il se perd des gaz sortant du four, lesquels contiennent toujours de l'ammoniac. Régler la pompe de telle sorte qu'elle aspire exactement les gaz qui se dégagent n'est pas possible, et c'est pour cela que l'on préfère aspirer un peu plus fortement. Les gaz sont facilement obtenus avec une teneur de 50 p. 100 en acide carbonique L'opération étant conduite avec un très grand soin, on peut même obtenir des gaz avec une teneur plus élevée; on doit pouvoir aller jusqu'à 80 p. 100.

Pour que le travail des fours de calcination marche convenablement, le mieux est de munir chaque four d'une petite machine à vapeur, afin que chacun d'eux puisse marcher lentement ou rapidement, suivant qu'on le désire. Si éventuellement le mouvement est communiqué au moyen d'une machine commune par l'intermédiaire de poulies étagées ou de poulies coniques, il faut faire en sorte que la marche de chaque four puisse être réglée isolément. De même, il est convenable qu'il y ait un compresseur particulier pour chaque four et qu'il soit monté comme un compresseur à vapeur, afin que la marche de ce dernier puisse à tout instant être adaptée à la marche du four. Il est vrai qu'alors l'installation est plus coûteuse, mais aussi le travail est plus avantageux. Les frais d'établissement étant importants, il faut naturellement veiller à ce que les différents fours puissent fournir un rendement aussi élevé que possible. Les fours ordinaires, qui ont intérieurement 10 m. de longueur et un diamètre maximum de 2,5 m., fournissent en nombre rond 10000 kg. de soude par 24 heures. Cependant, on a construit

Digitized by Google

dans ces dernières années de plus grands fours de THELEN qui donnent par 24 heures jusqu'à 15000 kg. de soude.

L'appareil de THELEN, avec une marche rapide, fournit une soude peu cohérente, contenant encore un peu de bicarbonate. Cependant, on peut avec une marche plus lente obtenir directement une soude qui possède une compacité suffisante pour qu'elle puisse être employée, par exemple, pour la fabrication du verre.

Les appareils de THELEN sont assez fortement attaqués extérieurement par les gaz du foyer servant à leur chauffage et intérieurement ils subissent aussi une forte usure. Il est très important que les fours soient faits d'une bonne matière ; toute fabrique n'a pas à sa disposition la fonte convenable pour cela. En Allemagne, les appareils de la fabrique de Lendersdorf, près Düren, se sont montrés excellents.

Les gaz sortant de l'appareil de calcination sont d'abord aspirés à travers un scrubber, dans lequel ils sont lavés par de l'eau et refroidis ; ils se rendent ensuite à la précipitation. Les scrubbers peuvent être construits comme les appareils employés pour le lavage des gaz du four à chaux, qui ont été décrits dans le Chapitre II.

Consommation de chaleur pour la calcination. — La quantité de chaleur nécessaire pour la transformation du bicarbonate humide en soude se calcule de la manière suivante [1] :

La réaction :

$$2NaHCO^3 = Na^2CO^3 + \underset{\text{(Vapeur)}}{H^2O} + CO^2$$

exige par kilogramme en nombre rond 176 cal. [2]. On doit admettre que le bicarbonate, tel qu'il arrive des filtres ou des essoreuses dans l'appareil de calcination, contient 25 p. 100 d'eau adhérente. Pour fournir 100 kg. de Na^2CO^3, il faut alors 212 kg. de bicarbonate humide. Ces 212 kg. contiennent et exigent comme chaleur pour la gazéification :

[1] Voyez *Chemiker-Zeitung*, 1894, n° 99.
[2] NAUMANN, *Thermochemie*, p. 488.

Digitized by Google

159 kg. $NaHCO^3$	à 176 cal.	=	28000 cal.
53 kg. H^2O	à 640 cal.	=	33920 »
			61920 cal.

A ce nombre, il faut ajouter environ 2000 cal., qui doivent être comptées pour l'échauffement de tous les gaz produits à 105° en nombre rond (y compris la gazéification de la petite quantité d'ammoniac mélangée) et en outre on doit aussi compter, pour les pertes par refroidissement et rayonnement, 12000 cal. en nombre rond par 100 kg. de soude. Il faut donc en tout pour 100 kg. de soude achevée 76000 cal. On peut compter pour l'utilisation du charbon, dans de bons appareils de calcination, 70 p. 100. Le bon charbon, qui fournit 7500 cal. par kilogramme, donne, par conséquent, un effet utile de 5200 cal. en nombre rond. Les 76000 cal. précédentes exigent donc en nombre rond 14,5 kg. de bon charbon. Mais il est à remarquer que cette quantité est généralement dépassée ; on atteint cependant le nombre de 15 kg. de coke pour la calcination de 100 kg. de soude. On devra compter ordinairement avec l'appareil de Thelen 18-20 kg. de bon charbon ou de coke ou la quantité correspondante d'un autre combustible. La consommation de combustible dépend beaucoup de la teneur du bicarbonate en eau ; lorsque ce dernier a subi préalablement une forte dessiccation, cette consommation est considérablement diminuée.

Pour des usages particuliers, la soude sortant du four de Thelen est de nouveau calcinée dans des fours à réverbère, afin d'obtenir un produit tout à fait dense. Lunge (*loc. cit.*, p. 87) dit que le four de Mactear est employé pour cette calcination supplémentaire.

Lorsque la production est très considérable, la soude sortant des fours, qui éventuellement est encore très chaude, doit être *refroidie* avant l'emballage. Comme le dit Lunge (*loc. cit.*, p. 88), on emploie pour cela des appareils à refroidissement mécaniques, qui consistent en une voie de transport sans fin, formée de plaques de fer. Ces dernières sont refroidies par en-dessous.

Digitized by Google

On emploie, paraît-il, aussi dans le même but la *gouttière de transport* d'Eugène Kreiss, de Hambourg. La gouttière dans ce cas est à double paroi et elle est refroidie au moyen d'eau courante.

Pour un grand nombre d'usages, la soude est livrée directement au commerce telle qu'elle sort des appareils de calcination. Cependant, on exige fréquemment que la soude soit finement pulvérisée. On peut employer avec avantage comme appareils de pulvérisation des moulins à boulets, ainsi que les moulins excelsior de Gruson, ces derniers surtout, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'obtenir une poudre très fine.

Décomposition du bicarbonate par ébullition en solution aqueuse

Le bicarbonate peut être décomposé par ébullition avec de l'eau tout aussi bien que par chauffage direct sur des surfaces chauffées. On obtient alors une solution de soude plus ou moins concentrée. D'après les indications des traités de chimie, le bicarbonate de sodium se décompose dès qu'on chauffe sa solution aqueuse à 80°.

En parlant précédemment des procédés Solvay, nous avons déjà dit quelques mots relativement à la décomposition du bicarbonate par ébullition à l'aide de vapeur. Ces procédés de Solvay ne sont point employés dans la forme indiquée plus haut. Comme le dit Lunge (*loc. cit.*, p. 89), dans les fabriques de Solvay, le bicarbonate est décomposé en solution aqueuse, et cela en vue de la préparation de cristaux de soude avec les solutions produites. Dans d'autres fabriques, on travaille aussi de cette manière, et dans certaines circonstances le procédé peut être recommandé.

La consommation de chaleur lors de la décomposition du bicarbonate de sodium par ébullition en solution aqueuse est plus faible que lors de la calcination dans des fours, si seulement on emploie des appareils convenables.

La quantité de chaleur nécessaire pour la gazéification de

Digitized by Google

l'acide carbonique est la même aussi bien dans la calcination que dans l'ébullition en solution aqueuse. Mais dans le four de calcination il doit être vaporisé beaucoup d'eau, ce qui n'a pas lieu lors de la décomposition aqueuse ; on n'obtient cependant qu'une solution aqueuse de soude.

Comme on l'a indiqué à la page 268, il faut pour la préparation de 100 kg. de carbonate de sodium 212 kg. de bicarbonate. Dans ces 212 kg., il y a 17 kg. d'eau de constitution et en nombre rond 53 kg. d'eau adhérente, soit en tout 70 kg. Ces 70 kg. exigent pour leur évaporation $650 \times 70 = 45500$ cal., qui sont à la charge du four de calcination, tandis que lors de l'ébullition de solutions aqueuses cette consommation de chaleur est économisée. Mais lors de la décomposition aqueuse du bicarbonate, on doit chauffer à une haute température, à 130° environ, une grande quantité de liquide ; cependant, la dépense de chaleur nécessaire pour cela est plus petite que lors de l'évaporation des 70 kg. d'eau mentionnés. Pour 100 kg. de carbonate de sodium, on a à chauffer en nombre rond 220 kg. d'eau à 110° en nombre rond [1], ce qui fait $100 \times 220 = 22000$ cal. [2]. Nous avons donc ici en nombre rond 23500 cal. de moins que lors de la calcination.

En isolant bien les vases où est effectuée la décomposition du bicarbonate par ébullition de sa solution aqueuse, on peut ne pas évaluer plus haut que lors de la calcination les pertes résultant du refroidissement et du rayonnement.

Du reste, il faut en outre ne pas oublier qu'ici on a une solution faite, qui, après avoir été rendue faiblement caustique et clarifiée, est prête pour la fabrication des cristaux de soude.

[1] En réalité, il y a moins d'eau à chauffer, parce qu'une partie de cette eau de dissolution est fournie par la vapeur qui se condense, eau qui donne 100° environ.

La quantité de chaleur nécessaire pour le chauffage du carbonate de sodium dissous dans l'eau n'a pas ici à être considérée, parce qu'elle est couverte par la quantité de chaleur qu'exige le chauffage de la soude dans le four de calcination.

[2] La température de l'eau servant pour la dissolution est admise égale à 10° en moyenne.

Digitized by Google

La meilleure manière d'opérer, pour la décomposition du bicarbonate en solution aqueuse, consiste à placer les uns derrière les autres un certain nombre de vases bouilleurs, de façon que les gaz se dégageant du premier bouilleur soient obligés de traverser successivement le deuxième, le troisième, le quatrième, etc. Une pareille disposition offre quelque ressemblance avec les vases distillatoires employés pour l'expulsion de l'ammoniac. On peut aussi se servir pour la décomposition d'appareils à colonne ; cependant, on fait bien dans ce cas de combiner un vase simple avec la colonne. Lors du traitement par ébullition de solutions concentrées, une colonne peut facilement s'obstruer.

Les nombres calculés précédemment ne doivent pas être considérés comme réellement exacts pour la pratique, mais ils peuvent très bien servir pour les comparaisons.

Il existe entre la décomposition aqueuse du bicarbonate et sa décomposition par calcination les différences suivantes :

I. L'installation nécessaire pour la décomposition aqueuse est beaucoup moins coûteuse que les appareils de calcination. Un four de Thelen, y compris la pompe et la machine motrice, pour une production de 10000 kg., coûte tout monté 31250-37500 fr., tandis que les chaudières simples pour la décomposition aqueuse reviennent à 12500 fr. tout au plus. Une colonne ne coûte pas plus.

II. Dans la décomposition aqueuse, on économise la force pour la pompe à air, parce que les gaz peuvent être refoulés dans les appareils de précipitation par la pression développée par l'ébullition.

III. Les gaz peuvent être obtenus avec une teneur beaucoup plus haute qu'avec le four à calciner ; ils renferment en moyenne 90 p. 100 CO^2.

IV. On économise la force pour l'agitation.

V. On réalise une économie de travail.

La décomposition par voie humide est donc moins coûteuse que la calcination, mais elle a le grand inconvénient de ne pas fournir la soude à l'état solide, mais sous la forme d'une disso-

Digitized by Google

lution. Pour obtenir de la soude solide, la solution devrait, par conséquent, être d'abord évaporée, et l'avantage serait ainsi complètement annulé [1].

En général, on ne peut recommander le procédé par décomposition aqueuse que pour les usines dont toute la production est traitée pour cristaux de soude ou soude caustique, par conséquent uniquement pour les petites fabriques. Mais ce procédé peut également convenir pour les très grandes usines, qui transforment une partie de leur production en soude caustique.

Pour les fabriques de moyenne importance qui transforment une partie plus ou moins grande de leur production en soude calcinée, il semble plus convenable de calciner tout le bicarbonate dans des fours.

Il est donc hors de doute que la décomposition du bicarbonate en solution aqueuse convient pour la fabrication des cristaux de soude. Du reste, comme on l'a déjà dit, on ne parvient pas à décomposer complètement le bicarbonate, mais on n'y arrive pas non plus dans tous les appareils de calcination. Comme, dans les solutions de carbonate de sodium ne contenant que de faibles quantités de bicarbonate, la soude ne se sépare qu'en petits cristaux spiculaires ou en aiguilles, on doit ajouter aux lessives un peu de chaux caustique, afin d'éliminer l'acide carbonique en excès et de produire une légère réaction caustique. Il vaut encore mieux ajouter de la soude caustique, parce que la chaux agit mal dans la solution concentrée de soude. Nous ferons encore remarquer ici que, lors de la fabrication de cristaux avec la soude à l'ammoniaque (quelle que soit la manière dont la solution ait été préparée), il est convenable d'ajouter à la solution concentrée, avant de l'abandonner à la cristallisation, 3-4 p. 100 du poids de la soude en sulfate de sodium [2]. On obtient ainsi des cristaux plus durs.

[1] Du reste, si l'on considère les résultats qui ont été obtenus autrefois avec de mauvais appareils à calciner, on peut dire que ces fabriques auraient mieux fait de décomposer le bicarbonate en solution aqueuse et ensuite d'évaporer. Il y a eu en travail des appareils de calcination qui ont consommé 80-100 kg. de charbon par 100 kg. de soude, et ils travaillaient si mal qu'il s'y produisait des arrêts complets.

[2] Voyez aussi la note de la page 253.

Digitized by Google

CHAPITRE VI

RÉGÉNÉRATION OU DISTILLATION DE L'AMMONIAC

Cette opération a pour but de régénérer l'ammoniac employé. A cet effet, on doit, des lessives provenant de la filtration, chasser le carbonate d'ammonium, décomposer le chlorure d'ammonium qu'elles renferment et ensuite expulser l'ammoniac mis en liberté.

La décomposition du chlorure d'ammonium est généralement effectuée au moyen de chaux caustique ; elle s'accomplit très simplement, d'après l'équation suivante :

$$2AzH^4Cl + Ca(OH)^2 = 2AzH^3 + 2H^2O + CaCl^2.$$

Outre le chlorure d'ammonium, il y a aussi à décomposer un peu de sulfate d'ammonium, qui provient des impuretés du sel ou qui est ajouté pour remplacer l'ammoniac qui se perd.

Les appareils employés pour la distillation présentent des formes tout aussi nombreuses que ceux qui sont en usage pour la précipitation. La distillation est effectuée dans des colonnes et dans des vases simples avec ou sans agitateurs.

En principe, la colonne est pour la distillation de l'ammoniac l'appareil le plus convenable. Dans la pratique, il surgit cependant de nombreuses difficultés, de sorte que dans certaines circonstances la distillation marche mieux dans des vases. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les petites fabriques. Un des points les plus importants dans la distillation est le réglage de l'addition de la chaux. Lorsqu'on ajoute trop peu de chaux, il se perd de l'ammoniac, et alors la perte peut être assez grande pour que la fabrication soit rendue impossible. Dans la distillation en

Digitized by Google

colonnes, il est difficile de régler exactement l'addition de la chaux.

Le liquide à distiller coule d'une façon continue, en passant d'un compartiment dans l'autre. La chaux doit être ajoutée dans l'un des tronçons supérieurs, afin que l'ammoniac soit mis en liberté dans ce point. Les tronçons inférieurs sont destinés à expulser l'ammoniac. Il est donc difficile, si l'on a ajouté trop peu de chaux supérieurement, de corriger convenablement ce défaut dans la partie inférieure de la colonne, et si on ne le fait pas, on court le danger de ne pas expulser suffisamment l'ammoniac libre.

C'est pour cela que dans la distillation en colonnes il est absolument nécessaire de régler très exactement l'addition de la chaux[1]. La pompe à chaux doit toujours marcher de la même manière et le lait de chaux doit avoir une composition uniforme. Il doit y avoir une pompe de réserve, qui entre en action dès que la pompe en travail commence à mal fonctionner et qu'il se produit des obstructions dans les conduits ou les soupapes. Il est évident que la solution de sel ammoniac doit aussi couler dans l'appareil distillatoire en un courant tout à fait régulier et qu'elle doit avoir une composition aussi uniforme que possible. Il est en outre nécessaire de soumettre le travail des colonnes à un contrôle analytique continu, afin de régler d'après ce contrôle la marche de la pompe et l'afflux de l'eau mère. On peut éventuellement faire une deuxième addition de chaux en un deuxième point se trouvant au-dessous de l'entrée ordinaire du lait de chaux. Naturellement, cela n'est possible qu'avec une haute colonne et que si les analyses se font très rapidement.

Afin de pouvoir effectuer le réglage de l'eau mère et du lait de chaux, il faut de grands dispositifs spéciaux, dont le coût char-

[1] Pour la distillation de l'eau du gaz, on n'emploie aussi dans les fabriques pour ainsi dire que des colonnes. Dans ce travail, il n'est exercé aucune surveillance particulière relativement à l'addition du lait de chaux et cependant l'opération marche bien. Mais aussi la perte en ammoniac y est souvent très grande, et une fabrique de soude à l'ammoniaque avec des pertes relativement aussi importantes serait obligée de s'arrêter.

Digitized by Google

gerait relativement trop fortement une petite fabrication. En outre, la surveillance continue des colonnes exige beaucoup de travail et des agents chimiques coûteux, ce qu'une petite fabrication ne peut pas non plus supporter. Les frais de la surveillance seraient aussi élevés avec une colonne pour une production journalière de 10000 kg., qu'avec une autre colonne pour 30000-50000 kg. de production.

On peut dans certaines circonstances se contenter d'un dispositif moins compliqué et de frais de surveillance moindres, en ajoutant un très grand excès de chaux. On dépense alors beaucoup pour la chaux et la quantité du schlamm de distillation toujours ennuyeux est d'autant plus grande. Cela rend plus facile l'obstruction des colonnes et est en outre souvent très gênant, parce qu'il est difficile de s'en débarrasser. Le schlamm de distillation accumulé forme dans un grand nombre d'usines de véritables montagnes. Toutes les fabriques ne peuvent pas envoyer le schlamm à la rivière. Pour les raisons indiquées, la distillation de l'ammoniac dans des chaudières simples doit être préférée par les petites usines.

Mais pour la grande fabrication la colonne est de beaucoup supérieure au système des chaudières ou des vases. Le seul inconvénient, que présente la colonne comparée au système des vases, est la plus grande consommation de chaux. Même avec la meilleure surveillance, on doit dans la distillation en colonnes prendre l'excès de chaux un peu plus grand que dans le système des vases. Cependant, cet inconvénient est largement compensé par d'autres avantages, comme le rendement relativement plus grand, le besoin de moins d'espace et l'économie de vapeur.

Toutefois, on peut aussi établir des dispositions, à l'aide desquelles il est possible de ne pas consommer plus de chaux dans le travail avec les colonnes que dans le système des vases; mais alors l'installation est plus coûteuse. Nous donnerons ultérieurement sur ce point des indications détaillées.

Relativement au choix des colonnes pour la distillation, ce qui a été dit sur les colonnes en général, dans le chapitre relatif à la précipitation du bicarbonate, convient également ici. Pour la

Digitized by Google

distillation, la colonne doit aussi être bien construite, la largeur des tubes de trop-plein et des trous des tamis et le diamètre de la colonne doivent être bien proportionnés à la quantité du liquide et au courant gazeux.

La colonne, comparée avec les vases simples, agit lors de la distillation avec encore plus d'intensité que lors de l'absorption. Comme toute la vapeur dans chaque tronçon n'arrive au contact que d'un très petit volume de liquide, il est produit une ébullition très vive, qui dans les tronçons inférieurs équivaut presque à une pulvérisation. Ce vif mouvement de la solution produit très rapidement l'expulsion de tout l'ammoniac.

L'emploi des vases pour la distillation a les mêmes avantages et inconvénients que dans la précipitation du bicarbonate. Ils prennent plus d'espace, parce qu'ils doivent être relativement plus grands, et, s'ils étaient en grand nombre, ils offriraient pour la vapeur une très haute contre-pression. Mais si l'on prend moins de vases, qui alors doivent être relativement plus grands, la vapeur est mal utilisée. D'un autre côté, le travail des vases est plus sûr et ils sont plus accessibles qu'une colonne, et alors ils ont ici l'avantage particulier mentionné précédemment, lequel consiste en ce qu'on peut proportionner la quantité de la chaux plus exactement et plus facilement qu'avec les colonnes. Comme un vase reste en travail dix heures et plus, on a le temps de faire plusieurs essais et, si c'est nécessaire, de faire une nouvelle addition de chaux. On peut remédier à la mauvaise utilisation de la vapeur en adjoignant au système une petite colonne. Celle-ci sert pour le réchauffage des lessives, et en même temps la majeure partie du carbonate d'ammonium y est volatilisée.

Si le gaz ammoniac, lors de la distillation, doit se dégager aussi sec que possible, afin que dans la colonne où a lieu son absorption la saumure ne soit pas trop étendue, les gaz se dégageant doivent être préalablement refroidis[1]. C'est ce que l'on peut faire en plaçant dans la partie supérieure des colonnes un

[1] On trouvera plus loin des détails sur ce point.

Digitized by Google

dispositif de réfrigération ou, si l'on travaille avec des vases, en munissant ceux-ci d'un réfrigérant particulier.

Il est convenable d'employer pour la distillation la vapeur d'échappement des machines. On amène la vapeur des différents moteurs dans un collecteur, d'où on l'envoie aux appareils distillatoires, au moyen d'une conduite munie d'une soupape de retenue. Plus est haute la pression dans ces appareils, plus difficilement travaillent les machines et plus on consomme de vapeur. Il est donc important d'avoir dans les appareils de distillation une pression aussi basse que possible[1]. Cette circonstance parle aussi en faveur de l'emploi des colonnes. Afin de diminuer la pression, Solvay a proposé dès 1877 d'employer une pompe à vide aspirant derrière la distillation. Un pareil dispositif avait du reste déjà été indiqué avant Solvay pour la distillation des solutions ammoniacales en général.

Anciens appareils de Solvay ; système de chaudières. — Dans notre description des différents systèmes, il semble convenable de commencer par les appareils de Solvay. Dans le brevet allemand du 27 novembre 1877, Solvay a indiqué deux dispositions : un système de colonnes pur et un système combiné de vases et de colonnes.

Solvay décrit ses appareils de la manière suivante dans le brevet précité :

I. — Distillation de l'ammoniac.

« Pour séparer par distillation l'ammoniac contenu dans le liquide ammoniacal, qui a été séparé du bicarbonate de sodium formé, j'ai pourvu mon appareil distillatoire de deux nouvelles dispositions, qui remplissent, au point de vue pratique, les conditions nécessaires. Ces conditions sont les suivantes :

1° Traiter de grandes quantités de liquides d'une façon continue et avec facilité ;

[1] Voy. Chap. II.

Digitized by Google

2° Retirer d'abord tout le carbonate d'ammonium du liquide ammoniacal ;

3° Employer aussi peu que possible de chaux, telle qu'elle sort du four, partiellement non encore cuite, avec ses impuretés, et éviter un dégagement de gaz trop vif et nuisible, par suite d'une réaction trop brusque entre la chaux et le liquide ;

4° Utiliser le mieux possible la chaleur fournie par l'extinction de la chaux et la vapeur d'échappement des moteurs.

II. — Disposition.

Celle-ci est représentée par les figures 101 à 103.

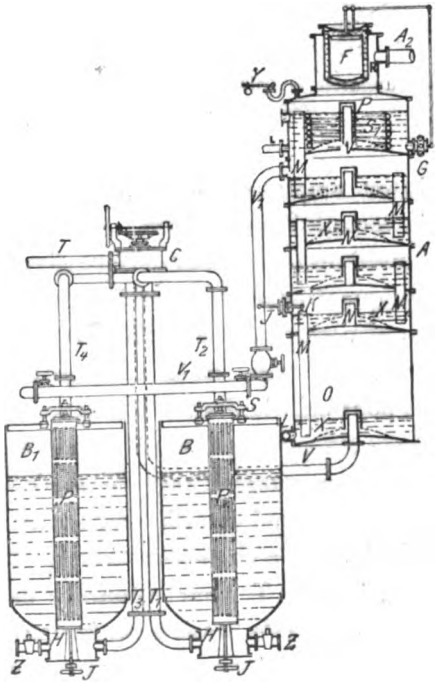


Fig. 101. — Ancien appareil de Solvay pour la régénération de l'ammoniac : coupe verticale.

La figure 101 est une coupe verticale.

La figure 102 est une coupe horizontale.

Digitized by Google

La figure 103 est une vue supérieure du faux-fond ou fond intermédiaire x de la colonne distillatoire.

L'appareil se compose de la colonne A, qui sert pour la distillation du liquide sans chaux et des chaudières distillatoires B,

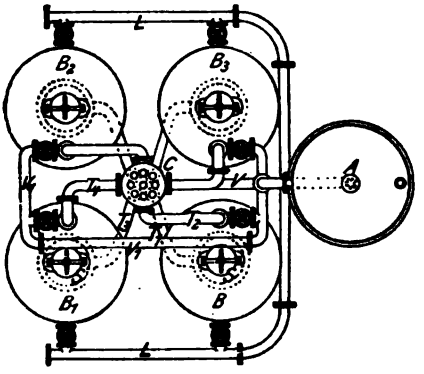


Fig. 102. — Ancien appareil de Solvay pour la régénération de l'ammoniac ; coupe horizontale.

B_1, B_2 et B_3, qui sont employées pour la distillation avec de la chaux du liquide venant de la colonne.

Les quatre chaudières (elles peuvent être plus ou moins nombreuses) communiquent ensemble par l'intermédiaire d'un distributeur C, ce qui permet d'isoler l'une ou l'autre des chaudières, en vue du remplissage, de la vidange ou du nettoyage, sans interrompre pour cela la distillation dans les autres.

La vapeur nécessaire pour la distillation est empruntée directement aux moteurs au moment où elle se dégage, après son travail effectué et elle se rend dans le distributeur par le tube T. Elle pénètre d'abord dans la chaudière chargée B par le tube T_1, elle se dégage par le tube T_2 pour retourner dans le distributeur, d'où, par le tube T_3, elle passe dans la deuxième chaudière et de la même manière dans la troisième, et cela se passe de telle façon que la nouvelle vapeur arrive d'abord dans la chaudière, du contenu ammoniacal de laquelle il reste à éliminer les dernières traces d'ammoniac.

Lorsque la vapeur a abandonné la chaudière B_2, elle passe par

Digitized by Google

le tube V dans la colonne A et produit la distillation aussi bien de l'ammoniac libre que du carbonate d'ammonium.

Le dernier compartiment supérieur P de la colonne agit comme condensateur des vapeurs aqueuses entraînées, afin que l'ammoniac puisse seul s'échapper par le tube A_2. Au lieu d'eau, il est convenable de faire passer dans le serpentin S^1 le liquide à distiller, afin de le réchauffer. Au-dessus du tronçon P est établi un régulateur, qui est mis en action par les variations de la température.

Cet appareil se compose d'un flotteur F, placé dans un réservoir ne contenant que peu d'eau. Le gaz dégagé durant la distillation réchauffe cette petite quantité d'eau, et lorsque celle-ci est suffisamment échauffée, le flotteur s'abaisse en ouvrant, par l'intermédiaire d'un levier, la soupape d'admission G de l'eau ou du liquide ammoniacal dans le serpentin. Le régulateur peut aussi par l'action du flotteur sur une soupape papillon régler l'admission de la vapeur dans l'appareil distillatoire. En tout cas, le rôle de ce régulateur est très important, car la condensation des vapeurs aqueuses dans la saumure, c'est-à-dire la dilution de celle-ci, doit être évitée.

Le liquide à distiller sortant du serpentin réfrigérant est amené par le tube *l* dans la colonne et de celle-ci il coule par le tube inférieur L dans la chaudière B préalablement vidée, et dont le panier vient d'être rempli de chaux.

Fig. 103. — Faux-fond de la colonne de l'appareil de Solvay.

On peut employer pour cela de la chaux déjà éteinte. La chaux en morceaux entiers, telle qu'elle sort du four, est la plus convenable, parce que la chaleur mise en liberté par son extinction est utilisée; on l'ajoute par l'ouverture S dans un panier cylindrique P, où restent toutes les impuretés et les particules indissoutes. Lors de la vidange de la chaudière, on élimine le résidu contenu dans le panier par la porte J.

Digitized by Google

Grâce à cette disposition de l'appareil, le dégagement de l'ammoniac du liquide ascendant, qui attaque la chaux, n'a lieu que lentement et n'est jamais dangereux ; en effet, dès que la pression dans la chaudière à remplir est trop forte, le liquide, par suite de la pression intérieure, ne peut plus pénétrer dans l'appareil.

L'extinction de la chaux donne lieu à un dégagement de chaleur et de vapeur, qui peuvent être utilisées dans la colonne, où elles sont amenées par les tubes V et V'.

Nous signalerons en outre l'emploi dans la colonne à absorption des faux-fonds ou fonds intermédiaires X (fig. 103), qui sont analogues à un entonnoir renversé, dont la partie convexe est perforée et la périphérie dentelée. Grâce à cette forme, on réalise une absorption complète de la chaleur.

Lorsque le compartiment inférieur O de la colonne a reçu la quantité de liquide suffisante pour remplir une chaudière, le levier *i* agit sur la soupape K et arrête l'écoulement du liquide ; un indicateur de niveau en verre, adapté latéralement, permet de se rendre compte de la hauteur du liquide.

M, M sont des tubes de trop plein, N, N des tubes par lesquels montent la vapeur et l'ammoniac. Y est une soupape de sûreté, Z, Z sont les robinets de purge des chaudières. »

On voit que tous les organes de ce dispositif sont ingénieusement conçus, mais il semble qu'on peut se demander si ces appareils ont réellement fonctionné tels quels pendant lontemps dans la pratique, et cette question peut être posée surtout en ce qui concerne le réglage automatique de l'admission du liquide. En outre, je ne pense pas que le dispositif d'introduction de la chaux se soit montré convenable avec la forme décrite. Abstraction faite de ce point, le principe qui sert de base à ce dispositif, est en tout cas bien choisi, et son application a donné et donne encore de bons résultats. Ce principe, c'est-à-dire, la distillation avec de la chaux et le réchauffage des lessives dans une colonne avec expulsion du carbonate d'ammoniac, est en effet appliqué dans un grand nombre de localités.

Digitized by Google

Colonne de Solvay, ancien système. — Le deuxième appareil distillatoire de SOLVAY, indiqué dans le brevet allemand de 1877 et que nous avons déjà mentionné précédemment, ne se compose que d'une colonne (fig. 104 et 105). Le brevet en donne la description suivante :

« La disposition de cet appareil permet une distillation continue dans une seule et même colonne. Celle-ci se compose de deux parties, une supérieure A, une inférieure B. La partie supérieure, qui ici renferme huit compartiments, est construite de la même manière que la colonne représentée par la figure 101, mais elle peut aussi être établie comme la partie inférieure B, se composant de douze compartiments, et qui sert pour la distillation avec de la chaux.

Les réservoirs P, P^1, P^2 et P^3 sont munis chacun d'un deuxième fond en forme de grille G et servent pour recevoir la chaux caustique impure pour la distillation. Lorsque les réservoirs doivent être débarrassés du résidu impur ou chargés à nouveau de chaux caustique fraîche et doivent dans ce but être mis hors service, ils sont exclus de la circulation, à l'aide des robinet r, r^1 et r^2.

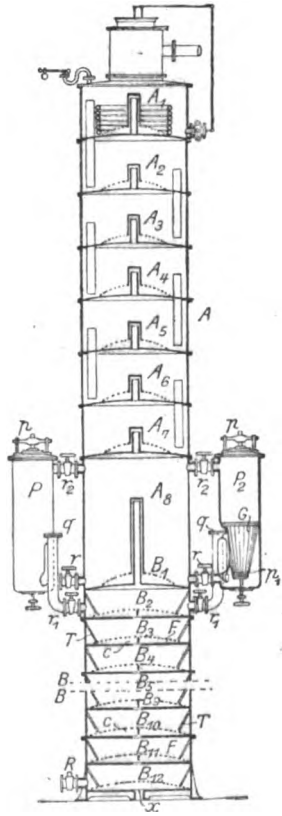


Fig. 104. — Colonne de Solvay pour la régénération de l'ammoniac ; coupe verticale.

Lorsque le liquide est arrivé dans le compartiment inférieur A_8 de la colonne, c'est-à-dire lorsque tout le carbonate d'ammonium qu'il contenait a été distillé, il coule là où le robinet r est ouvert dans le réservoir P correspondant à ce dernier; dans ce réservoir, il se sature de chaux et passe par le robinet r^1 dans la partie inférieure B de la colonne (fig. 104). Cette partie se com-

Digitized by Google

pose d'un cylindre, qui est divisé en plusieurs compartiments. Les fonds *c*, *c* produisant cette division ont dans le milieu une ouverture *t*; sur eux reposent des faux-fonds F, F bombés supérieurement, perforés et dentelés à la périphérie, dont la position peut être réglée au moyen des tiges latérales T. Le liquide saturé de chaux descend peu à peu dans cette partie B de la colonne et, complètement distillé, il est évacué par le robinet R.

Le gaz et les vapeurs aqueuses dégagées dans les réservoirs à chaux P s'échappent par les robinets ouverts r_2 et sont utilisés dans la partie supérieure A de la colonne pour la distillation. Par suite de la hauteur du tube de trop-plein *q*, la chaux reposant sur le fond G est continuellement baignée et dissoute par le liquide ammoniacal. Mais si l'action sur la chaux venait à être trop vive, de façon que le gaz et les vapeurs dégagées ne puissent pas s'échapper en quantité suffisante par les robinets ouverts r_2, la forte pression intérieure produit un refoulement tel qu'il n'est immergé qu'une petite portion de la chaux. La dissolution de celle-ci a lieu par suite automatiquement.

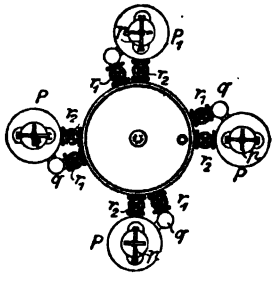


Fig. 105. — Colonne de Solvay pour la régénération de l'ammoniac ; coupe horizontale.

La vapeur nécessaire pour la distillation dans la partie B de la colonne est amenée par l'ouverture *x* et, afin que l'appareil travaille régulièrement et convenablement, la vapeur doit être introduite d'une façon intermittente et sous forme de jet.

Quel que soit l'appareil distillatoire que l'on emploie, il est toujours avantageux d'avoir recours au vide, afin de diminuer la tension de la vapeur nécessaire pour la distillation. On peut dans ce but employer le moyen connu, mais je préfère me servir de la à pompe piston d'eau. »

Je ne sais si cette colonne a donné de bons résultats dans la pratique et s'y est conservée; elle doit en général avoir bien travaillé. Mais on peut se demander si le dispositif d'introduction de la chaux a bien fonctionné. Sans doute, la chaleur qui résulte

Digitized by Google

de l'extinction de la chaux serait avec ce dispositif complètement utilisée, mais il devrait être très difficile de régler sûrement l'addition de la chaux, parceque la solution coulant continuellement aurait de la peine à dissoudre uniformément la chaux. Comme on le voit d'après le dessin, la construction des tronçons inférieurs qui servent pour la distillation avec la chaux, est à peu près identique à celle de la tour de Solvay pour la précipitation du bicarbonate.

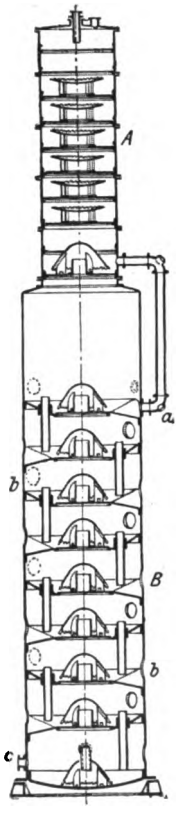


Fig. 106. — Nouvelle colonne de Solvay.

Nouvelle colonne de Solvay. — Il semble que plus tard Solvay ait construit des colonnes avec d'autres dispositions. La figure 106 montre le dessin d'une colonne, qui, d'après l'indication de Lunge (*loc. cit.*, p. 100), a été introduite dans les fabriques de Solvay. Lunge a vu fonctionner de pareilles colonnes, qui avaient jusqu'à 20 mètres de hauteur.

La disposition et le mode de fonctionnement de ces colonnes sont faciles à comprendre. Dans la partie supérieure, dont les tronçons ont un diamètre plus petit, la lessive est réchauffée et tout le carbonate d'ammonium éliminé, tandis que dans la partie inférieure a lieu la distillation avec de la chaux. Cette dernière est introduite dans l'appareil sous forme de lait de chaux au moyen d'une pompe.

Suivant Bradburn [1], on emploie, dans les usines américaines travaillant d'après Solvay, pour une production de 90 tonnes de soude calcinée en 24 heures, une colonne ayant environ 23 m. de hauteur et 2,80 m. de diamètre. La partie inférieure de cette colonne, qui a environ 12 m. de hauteur, se compose de douze tronçons en fer doux, qui offrent la disposition de ceux des colonnes ordinaires. Les gaz se rendant vers le haut de la

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1838, p. 104.

Digitized by Google

colonne passent par un tube central recouvert d'un capuchon.

La partie supérieure, qui sert de réchauffeur pour l'expulsion du carbonate d'ammonium, est formée de tronçons en fonte, qui sont divisés en compartiments au moyen de plaques de fer. Ces plaques sont disposées de façon que le liquide soit forcé de descendre vers le bas de la colonne en formant un courant en zig-zag.

Le lait de chaux est introduit à l'aide d'une pompe dans le tronçon supérieur de la moitié inférieure de la colonne.

Cette colonne, décrite par Bradburn, a beaucoup d'analogie avec celle qui est représentée par la figure 106.

Chaudières distillatoires d'après Fassbender. — La distillation de l'ammoniac dans un système de vases a été décrite d'une façon assez complète par Fassbender, qui s'exprime à ce sujet de la manière suivante [1] :

« Les chaudières distillatoires A (fig. 107 et 108), munies d'un fond inférieur conique, servent pour la distillation de l'eau mère avec un lait de chaux. Une pareille chaudière est représentée par la figure 109 (p. 288) avec son armature et les tubes de communication. Chacune des quatre chaudières est pourvue de deux tubes de communication avec le commutateur B, d'un tube *n* pour l'entrée du gaz et d'un tube *o* pour sa sortie. Le tube de sortie *o* s'ouvre dans le fond supérieur de la chaudière, le tube d'entrée *n* traverse perpendiculairement ce même fond supérieur et se termine à environ 100 mm. au-dessus du point le plus bas du fond inférieur. A 500 mm. au-dessus de l'extrémité du tube se trouve un tamis d'environ 1,50 m. de diamètre. Avant l'entrée dans la chaudière du tube *n*, il part de ce dernier un tube *p*, qui débouche dans le tuyau de purge *r* pour la lessive distillée. Ce tube *p* peut être fermé au moyen d'une soupape à cloche *x*. Le robinet de fermeture *r* du tuyau de purge n'est adapté que derrière le point où débouche *p*. Le tuyau de purge plonge dans la chau-

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893, p. 167.

Digitized by Google

dière presque aussi profondément que le tube d'entrée de la vapeur ; pendant la distillation, la soupape à cloche x étant

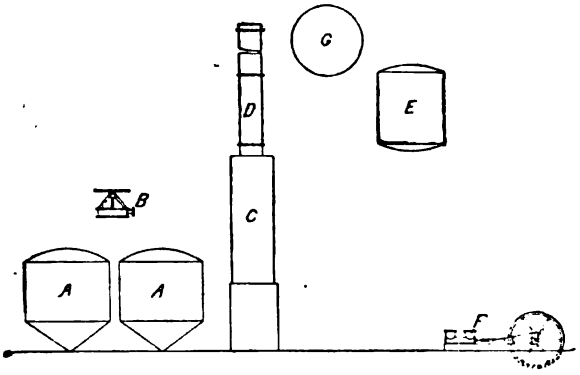


Fig. 107. — Appareils de Fassbender (schéma de leur installation) ; élévation.

ouverte, de la vapeur pénètre donc par r dans la chaudière, ce qui maintient propre le tuyau de purge. Afin d'éviter d'une façon absolument sûre toute perte de lessive ou de vapeur, par suite de défauts d'étanchéité dans la garniture du robinet de vidange, on a établi derrière ce dernier une fausse bride. La lessive distillée est envoyée par un tuyau (non indiqué dans la figure) en dehors du bâtiment ; avant d'être retirée de la fabrication de la

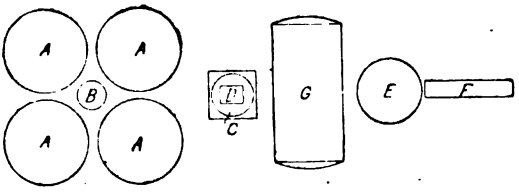


Fig. 108. — Appareils de Fassbender ; plan.

soude à l'ammoniaque, elle sert encore pour le réchauffage de l'eau d'alimentation des chaudières à vapeur.

La chaudière de distillation est en outre munie d'une soupape s pour l'introduction directe de l'eau mère. Entre la soupape et la chaudière, il y a également une fausse bride.

Les quatre chaudières distillatoires d'un système sont alimentées par une conduite principale. Dans la chaudière qui se

Digitized by Google

trouve en distillation, il règne une pression plus haute que dans la conduite de l'eau mère, de sorte que si l'on supprimait la

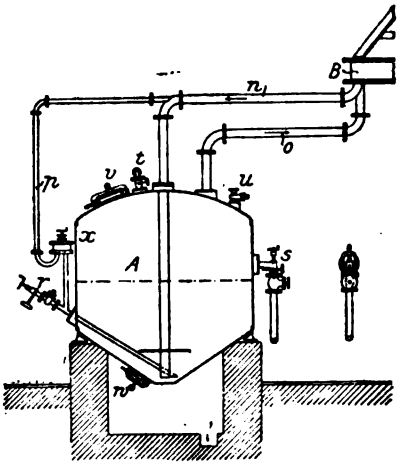


Fig. 109. — Une des chaudières de distillation d'après Fassbender : coupe verticale.

fausse bride et si la soupape de l'eau mère produisait une fermeture imparfaite, de la vapeur pénétrerait dans la conduite et le chargement régulier de la chaudière mise hors de service serait troublé.

Pour mieux faire comprendre la disposition de la fausse bride mentionnée plus haut, on l'a représentée isolément, vue de face, près de *s*. En desserrant la vis de pression, la fausse bride devient libre et elle peut être déplacée ; au-dessus d'elle, aucun produit de condensation ne peut s'accumuler.

Avec la fausse bride, il règne un vide dans la chaudière pendant le travail et dans le conduit de l'eau mère, par suite de sa connexion avec la colonne distillatoire, il y a aussi toujours un vide ; c'est pour cela que lorsqu'on déplace la fausse bride il ne peut s'échapper, la soupape fermant même très mal, ni eau mère, ni gaz, et par suite elle procure non seulement une fermeture absolument sûre, mais encore le travail est rendu par elle plus commode et plus propre.

Pendant le chargement de l'eau mère dans la chaudière, la

Digitized by Google

chambre d'ébullition de la chaudière distillatoire est en communication avec celle de la colonne, afin d'égaliser la pression, et cette conduite peut être fermée par la soupape *t* ; ici également, une fermeture avec fausse bride doit être recommandée, bien qu'elle ne soit pas aussi nécessaire que pour les soupapes *r* et *s*.

Le robinet *u* sert pour l'introduction du lait de chaux ; celui-ci est amené à la chaudière qui se trouve en chargement au moyen d'un tuyau souple court, qui sert pour toutes les chaudières du système et qui, le chargement effectué, est retiré ; l'ouverture supérieure du robinet est fermée au moyen d'un petit couvercle vissé. La chaudière est munie sur son fond supérieur d'un trou d'homme *v* de 400 mm. de diamètre et dans sa partie conique inférieure d'un trou de nettoyage *c* de 250 mm. de diamètre. Elle est en outre pourvue d'un manomètre et de plusieurs petites ouvertures pour prélever des échantillons du liquide et pour reconnaître le niveau de ce dernier. Par l'intermédiaire de huit pattes rivées au cône de la chaudière, celle-ci repose sur sa maçonnerie, de telle façon que la partie inférieure du cône soit commodément accessible.

Le commutateur B sert pour empêcher la pénétration dans l'une des chaudières du courant de vapeur qui produit la distillation et pour faire passer successivement ce courant dans les autres chaudières du système. La figure 110 met en évidence le mode de travail du commutateur pour un système de quatre chaudières. Admettons que la pénétration de la vapeur soit arrêtée dans la chaudière A_2 et que celle-ci soit chargée d'eau mère et de lait de chaux. La vapeur arrive par l'ajutage *i* dans le commutateur et passe par n^3 d'abord dans la chaudière A_3, dont le contenu est presque distillé. De A_3 la vapeur se rend par o_3 dans le commutateur et de celui-ci, à l'aide de n_4, dans la chaudière A_4. De A_4, la vapeur se rend par o_4 dans le commutateur

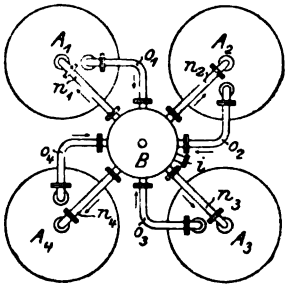


Fig. 110. — Chaudière de distillation d'après Fassbender ; vue supérieure d'un système de quatre.

Digitized by Google

et par n_1 dans la chaudière A_1, qui a été placée la dernière dans le circuit et contient de l'eau mère concentrée. De A_1, la vapeur chargée d'ammoniac passe une dernière fois dans le commutateur, qui maintenant la cède à la colonne distillatoire.

Lorsque le chargement de la chaudière A_2 est achevé, si le travail est régulier, on cesse en même temps de distiller dans la chaudière A_3 et on évacue son contenu. Après avoir modifié le mode de fonctionnement du commutateur, on fait maintenant arriver la vapeur dans la chaudière A_4, puis on la fait passer dans A_1 et A_2, et enfin dans la colonne.

La pénétration de la vapeur est supprimée dans A_3, qui est alors chargée à nouveau.

Pour pratiquer cette distillation systématique connue, on se servit d'abord de soupapes ; mais celles-ci occasionnaient des pertes de pression, qui, bien que très peu importantes dans le travail avec la vapeur directe des chaudières, étaient cependant déjà assez notables dans le travail avec la vapeur d'échappement et le vide, et avec cela les soupapes s'usaient vite, leur tige qui se trouvait dans un courant de vapeurs chargées d'ammoniac étant rapidement rongée ; enfin, les surfaces jointives souffraient beaucoup, de sorte que les joints en caoutchouc ne procuraient une fermeture sûre que pendant peu de temps. Pour remédier à ces graves inconvénients, nous avons construit le commutateur décrit dans les pages suivantes ; le principe de sa construction a été emprunté au commutateur de Clegg, connu de tout le monde, lequel est ou était très répandu dans les fabriques de gaz.

Commutateur de Fassbender. — Le dispositif que nous allons décrire se rapporte à un système de quatre chaudières ; le commutateur peut naturellement, avec des modifications peu importantes, être construit pour un nombre quelconque de chaudières. Les figures 111 et 112 représentent une vue extérieure et une coupe horizontale de l'appareil. La tubulure *i*, qui est venue de fonte avec un cylindre bas, laisse pénétrer dans le commutateur la vapeur d'échappement des machines. Le côté inférieur du

Digitized by Google

cylindre est muni de la plaque de fond vissée *h*, qui porte sur sa face externe neuf tubulures. Une de ces dernières est fixée dans le milieu ; le tube qui s'y relie conduit à la colonne distilla-

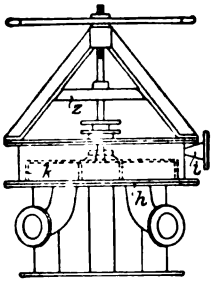


Fig. 111. — Commutateur de Fassbender ; vue extérieure.

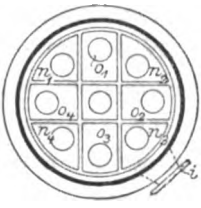


Fig. 112. — Commutateur de Fassbender ; coupe horizontale.

toire. Les huit autres tubulures sont réparties uniformément dans le cercle et, afin d'économiser de l'espace, la moitié des tubulures est recourbée. Les tubulures recourbées, désignées par *n*, sont en communication avec les tubes d'entrée du gaz dans les chaudières ; les tubulures droites, désignées par *o*, se relient aux tubes de sortie et les numéros placés près des lettres indiquent les numéros des chaudières.

A l'intérieur de l'enveloppe du cylindre indiquée en noir dans la figure 112, une rainure circulaire pratiquée sur la face intérieure de la plaque de fond entoure les neuf orifices des tubulures ; quatre rainures transversales, tracées symétriquement par rapport au centre et perpendiculairement entre elles, partagent le cercle en neuf compartiments, renfermant chacun un orifice de tubulure. Les rainures sont garnies avec soin de bandes de caoutchouc de 35 mm. de largeur et de 25 mm. d'épaisseur. A chaud, sous la pression du bord de la cloche *k*, cette bande remplit exactement la rainure et cette garniture, à cause de la section trapézoïdale de la rainure, reste toujours en place lorsqu'on soulève la cloche. La cloche *k* (fig. 111) s'adapte sur la rainure annulaire et est pourvue de quatre cloisons transversales correspondant aux quatre rainures transversales. Par suite de la position symétrique et rectangulaire des rainures transversales, la cloche,

Digitized by Google

après qu'on l'a soulevée et qu'on lui a fait faire autour de son axe une rotation de 90°, peut, étant abaissée, reposer de nouveau dans les rainures en s'y adaptant exactement. Afin d'annuler l'influence nuisible de petites erreurs de manœuvre, on a donné aux cloisons de la cloche 12 mm. seulement d'épaisseur et la cloche elle-même (fig. 113) est suspendue par son bouton creux à un axe renflé inférieurement en forme de sphère et l'axe est fixé solidement au moyen d'une cheville cunéiforme traversant les parois du bouton de la cloche et les parties renflées de l'axe. Ce mode de réunion empêche toute rotation de l'axe sur la cloche et permet à celle-ci de se poser toujours bien exactement dans sa rainure.

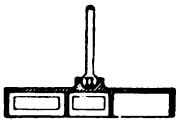


Fig. 113. — Cloche du commutateur de Fassbender ; coupe verticale suivant AB (fig. 114).

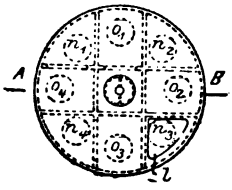


Fig. 114. — Plan de la cloche du commutateur de Fassbender.

Dans le plan de la cloche (fig. 114), les orifices des tubulures sont indiqués. Le couvercle de la cloche est interrompu en l, point qui correspond à l'entrée de la vapeur par n_3 dans la chaudière A_3. En outre, les cloisons entre o_3 et n_4, entre o_4 et n_1 et entre o_1 et la tubulure centrale sont interrompues de façon qu'il en reste encore inférieurement une portion suffisante pour que le joint en caoutchouc soit toujours pressé. La section AB (fig. 113) montre deux de ces interruptions dans les parois.

On voit immédiatement que la vapeur qui est amenée par i (fig. 111) au commutateur ne trouve pas d'autre issue que l'ouverture l de la cloche dans la figure 114 et elle doit traverser successivement les chaudières A_3, A_4 et A_1 (fig. 110), en utilisant pour son passage d'une chaudière dans l'autre les interruptions des cloisons de la cloche. De la chaudière A_2, la vapeur doit passer par le commutateur dans le tube central et elle est amenée à la colonne distillatoire.

Digitized by Google

La chaudière A_2 est mise en dehors du courant de vapeur. En outre, il est évident qu'en déplaçant la cloche de 90° dans la direction de la rotation des aiguilles d'une montre, elle arrive à se trouver au-dessus de n_4, de sorte que maintenant la vapeur arrive par les chaudières A_4, A_1 et A_2 à la colonne, tandis que la chaudière A_3 est hors du courant.

La plus grande tension de vapeur règne dans le cylindre en dehors de la cloche, c'est-à-dire qu'elle ne tend pas à soulever la cloche, mais la presse au contraire fortement. Les surfaces jointives sont complètement soustraites à l'action de la vapeur et de l'ammoniac. A mesure que le joint s'aplatit par suite de la pression de la vis, il se rassemble dans la partie supérieure de la rainure un produit de condensation, qui contribue au maintien de l'étanchéité.

Colonne distillatoire de Fassbender. — La colonne distillatoire C (fig. 115) sert pour le chauffage de l'eau mère et l'expulsion par ébullition du carbonate d'ammonium qu'elle tient en dissolution ; la chaleur nécessaire pour cela est fournie par le courant de vapeur chargée d'ammoniac venant des chaudières distillatoires. Comme à ce courant il est enlevé une très grande quantité de la vapeur d'eau par le chauffage de l'eau mère, la colonne sert en même temps pour le renforcement de ce courant gazeux relativement à la teneur en ammoniac. La colonne distillatoire, représentée par la figure 115, offre la disposition que tout le monde connaît et qui peut être comprise sans aucune autre explication. Il y a pour l'expulsion du bicarbonate six compartiments. Le compartiment inférieur porte la tubulure *s*, par laquelle a lieu la sortie de la lessive, et la tubulure *n* pour l'entrée des gaz. Le compartiment

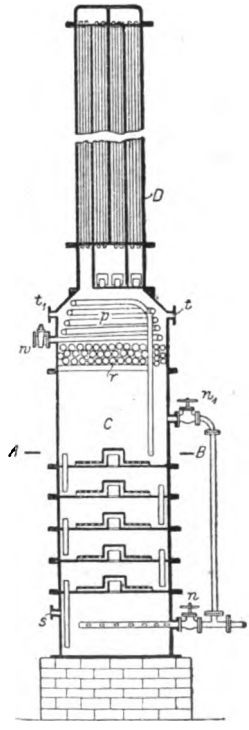


Fig. 115. — Colonne distillatoire de Fassbender.

Digitized by Google

supérieur est muni des tubulures w, t et t_1 ; t permet d'établir l'équilibre de pression entre la colonne et la chaudière distillatoire qui, par s, est chargée de lessive ; à l'aide de la tubulure t_1, on peut produire le même équilibre de pression entre la colonne et le réservoir à eau mère. En outre, il y a dans ce compartiment supérieur de la colonne un serpentin p pour le réchauffage de l'eau mère. Au-dessous du serpentin se trouvent un certain nombre de boules de grès, sur lesquelles coule le condensatum du serpentin et celui du réfrigérant et auxquels l'ammoniaque qu'ils contiennent est enlevée par les vapeurs montant dans la colonne. Par la tubulure w, l'eau mère pénètre dans le serpentin.

Le réfrigérant D (fig. 115) forme la continuation de la colonne distillatoire. C'est un réfrigérant tubulaire dont la construction diffère un peu de celle du réfrigérant tubulaire ordinaire. La surface réfrigérante nécessaire est formée par huit faisceaux de tubes juxtaposés, à travers lesquels les gaz doivent passer successivement ; en comparaison avec un réfrigérant tubulaire ordinaire, dont les tubes sont égaux en diamètre et en nombre, la vitesse des gaz est donc dans le réfrigérant huit fois plus grande.

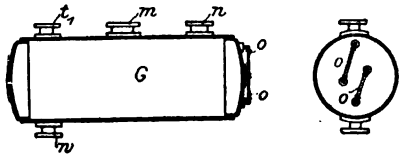


Fig. 116 et 117. — Réservoir à eau mère.

Le trajet de l'eau de réfrigération est en direction contraire de celui des gaz et l'eau doit également se mouvoir huit fois plus vite que dans un réfrigérant tubulaire ordinaire de mêmes dimensions et consommant la même quantité d'eau. Le mouvement rapide de l'eau, combiné avec le renversement sept fois répété de la direction du mouvement, met toutes les particules d'eau fréquemment en contact avec la surface réfrigérante ; grâce au mouvement rapide des gaz ainsi qu'à la position verti-

Digitized by Google

cale des tubes, il n'adhère à la paroi de ces derniers aucune particule du condensatum et, par suite du renversement fréquent de la direction du mouvement, les gaz sont desséchés par la projection du condensatum. Toutes les conditions dont il vient d'être question agissent favorablement sur le rendement du réfrigérant.

Réservoir à eau mère. — Le réservoir à eau mère G (fig. 116 et 117) est un récipient clos de forme cylindrique, qui est établi à une certaine hauteur et dans lequel est montée par la pression des gaz du four à chaux l'eau mère résultant de la filtration. La tubulure *n* sert pour l'introduction de l'eau mère. La tubulure t_1 est reliée par un tube à la tubulure de la colonne désignée par la même lettre (fig. 115), de façon que dans les deux appareils il règne la même tension ; le réservoir subit donc les variations de pression de la colonne. La tubulure *w*, par laquelle sort le liquide, est reliée avec la tubulure *w* du serpentin de la colonne (fig. 115), tubulure qui est munie d'un robinet avec boîte à étoupe ; *m* est un trou d'homme ; *o*, *o* sont des indicateurs de niveau.

Le réservoir à eau mère est établi à 4 m. au moins au-dessus de la tubulure d'entrée *w* de la colonne, distance comptée à partir du point le plus bas de son fond. Le diamètre du réservoir étant égal à 2,5 m., une hauteur de niveau plus ou moins grande de la lessive dans le récipient n'occasionne alors qu'une petite différence dans la vitesse moyenne d'écoulement de l'eau mère dans la colonne ; cette alimentation uniforme de la colonne contribue beaucoup au bon travail de celle-ci.

La position relative dans un système de distillation des différents appareils qui viennent d'être décrits est mise en évidence par les figures 107 et 108 (p. 287) et il est facile de comprendre le travail avec le système d'après la description donnée plus haut de la construction et du mode de fonctionnement des différents appareils.

[1] Ce dispositif semble avoir été employé pour la première fois par Ilges dans la distillation de l'alcool.

Digitized by Google

De la chaudière à eau mère, celle-ci coule sans interruption et uniformément par le tube *w* dans le serpentin de la colonne distillatoire, duquel elle s'écoule avec une température de 60° dans la chambre d'ébullition de la colonne. Là, elle est rapidement chauffée à l'ébullition par le courant de vapeur et, pendant que bouillante elle descend de compartiment en compartiment, elle cède aux vapeurs la majeure partie du carbonate d'ammonium qu'elle renferme. De la colonne, elle s'écoule par le conduit *s* dans la chaudière de distillation qui doit être chargée ; en même temps il arrive dans cette chaudière du lait de chaux réchauffé, par lequel est décomposé le chlorure d'ammonium de l'eau mère. L'ammoniac mis en liberté est en partie retenu par l'eau mère ; en même temps, la température de celle-ci s'élève et d'autre part son point d'ébullition s'abaisse au-dessous de celui des liquides, avant qu'ils se soient mélangés. C'est pour cela que le mélange, si le lait de chaux est suffisamment réchauffé, entre en ébullition et qu'il se produit un abondant dégagement d'ammoniac, qui par le tube *t* se rend dans la chambre d'ébullition de la colonne. Lorsque le chargement de la chaudière est achevé, on la met dans le courant de vapeur, en procédant comme on l'a dit lors de la description du commutateur, et on distille. Avant d'évacuer la lessive distillée au dehors, on s'en sert encore pour le réchauffage de l'eau d'alimentation.

La vapeur d'échappement des machines pénètre dans le commutateur et traverse successivement les chaudières en travail. Le mélange de vapeur et d'ammoniac est, par le commutateur, envoyé dans la colonne, où, de l'eau mère arrivant en sens inverse, le carbonate d'ammonium est expulsé par ébullition. Dans son mouvement ascendant, le mélange rencontre la couche de boules de grès, qu'il traverse ; du condensatum du serpentin et du réfrigérant tubulaire ruisselant sur les boules, il expulse l'ammoniac absorbé, puis il réchauffe le contenu du serpentin. Dans ces différents processus, la majeure partie de la vapeur est condensée.

Chargé de l'ammoniac expulsé, le reste de la vapeur pénètre dans le réfrigérant et y est presque complètement condensé,

Digitized by Google

tandis que l'ammoniac, mélangé avec un peu d'air, d'acide carbonique et de condensatum entraîné à l'état de vapeurs, pénètre par le conduit *a* (fig. 22 et 23, p. 91) dans l'absorbeur à ammoniac. L'ammoniac, l'acide carbonique et la vapeur d'eau sont presque complètement retenus par la saumure. Les gaz non absorbés sont aspirés par *b* au moyen de la pompe à vide et refoulés dans un appareil laveur, duquel ils passent dans un récipient à acide et enfin à l'air libre ».

Relativement aux dimensions des chaudières de distillation, Fassbender (*loc. cit.*) donne les indications suivantes :

« Nous supposerons qu'il y a deux systèmes de distillation de chacun cinq chaudières. Chaque système a par conséquent à traiter par jour en hiver 78,7 m³ de lessive. Une période de 12 heures est tout à fait suffisante pour expulser l'ammoniac jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que des traces insignifiantes ; chaque chaudière reste par conséquent 2,4 heures en charge et 9,6 heures en distillation ; le système fait 10 charges par jour et chaque charge s'élève à 7,87 m³. Pour la grandeur de la chaudière distillatoire indiquée dans la figure 118, la hauteur du niveau de la lessive est calculée comme il suit :

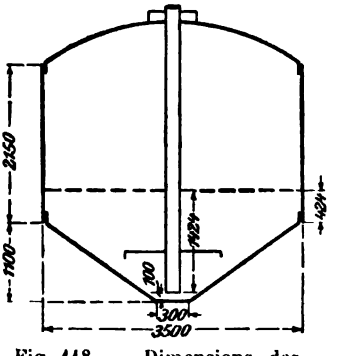


Fig. 118. — Dimensions des chaudières distillatoires de Fassbender.

La capacité du cône tronqué s'élève à 3,8 m³, déduction faite de l'espace occupé par le tube et le tamis. Dans la partie cylindrique de l'appareil, il y a donc 7,87 — 3,80 = 4,07 m³, qui avec une section nette de 9,6 m², occupent une hauteur de 4,07 : 9,6 = 0,424 m. La hauteur totale du niveau s'élève donc à 1,524 m. ; le tube d'introduction de la vapeur étant à 10 cm. au-dessus du fond, la vapeur pénétrant dans l'appareil a à surmonter la pression d'une colonne de lessive de 1424 mm. Le poids spécifique de celle-ci étant égal à 1,1, cela correspond à une colonne d'eau de 1566 mm. Les quatre chaudières du système opposent, par conséquent, au

Digitized by Google

passage de la vapeur une résistance qui correspond à 6,284 ou en nombre rond à 6,3 m. de colonne d'eau.

Les tubes d'entrée pour la vapeur et le commutateur doivent en hiver livrer passage, par heure, à 988 kg. de vapeur à 1,5 atm. absolue. Cette quantité de vapeur correspond à 322 litres par seconde. Avec des tubes ayant 150 mm. de diamètre intérieur, la vitesse de la vapeur s'élève à 18,2 m. par seconde. A mesure que la vapeur, dans son trajet de chaudière en chaudière, augmente de volume par suite de la diminution de la pression, sa quantité diminue par condensation. Ces deux processus, relativement à la vitesse de la vapeur dans les tubes, s'équilibrent presque exactement; mais comme plus la vapeur est riche en ammoniac, plus elle a traversé de chaudières, sa vitesse est ainsi un peu accrue, de sorte que dans le tube de sortie de la dernière chaudière de distillation elle acquiert une vitesse de 21,6 m. environ.

Pour la vitesse assignée aux gaz, ainsi que pour le frottement de ceux-ci dans les tubes du système des chaudières distillatoires, on admet une perte de pression, très largement comptée, de 0,7 m. de colonne d'eau.

La résistance totale des quatre chaudières réunies en un système s'élève donc à $6,3 + 0,7 = 7,0$ m. de colonne d'eau.

La vapeur ne possède plus par conséquent, lors de son entrée dans la colonne distillatoire qu'une tension de $1,5 - 0,7 = 0,8$ atm. abs.

La consommation approximative de vapeur en hiver de toutes les chaudières distillatoires des deux systèmes est détaillée dans le tableau suivant; aux indications données dans les tableaux 1 et 2, on a dû ajouter la quantité de vapeur consommée dans la colonne distillatoire, parce que le produit de sa condensation subit également une élévation de température. D'après le tableau 2, les chaudières distillatoires et la colonne nécessitent en hiver 1464 kg. de vapeur. En retranchant de ce nombre la consommation pour les chaudières de 834 kg. déterminée ci-dessous, le condensatum de la colonne donne par heure 630 kg. de vapeur.

Digitized by Google

Dans les chaudières distillatoires, la pression de 0,8 atm. abs. au moment de l'entrée des lessives monte à 1,5 atm. abs., lors de leur évacuation ; cette augmentation de pression correspond à une élévation de température de 18°. La consommation horaire de vapeur en hiver des chaudières distillatoires des deux systèmes est calculée de la manière suivante :

Tableau IV

	Calories	Vapeur kg
Pour échauffer de 18° 3375 l. d'eau-mère : 3375×18 ×0,95.	57 713	
Pour échauffer de 18° 345 l. d'eau de condensation du réfrigérant. . . . . } Pour échauffer de 18° 630 l. d'eau de condensation de la colonne distillatoire. . } 975×18.	17 550	
Pour échauffer 1375 l. de lait de chaux de 90° à 116° : 1375×26×0,95	33 963	
Pour expulser 175,75 $-\frac{4}{5}\times 28,8 = 152,71$ kg. d'ammoniaque : 152,71×500	76 355	
	185 581	
Par le mélange de l'eau mère et du lait de chaux, il est mis en liberté, d'après le tableau I : 4×0,95×(3375 | 1375	18 050	
	167 531	
167621 cal. exigent en vapeur de chauffage : 167621 : 524.		320
Les 10 chaudières distillatoires, le système tubulaire et le commutateur avec 514 m² de surface condensant 1 kg. de vapeur par m² exigent.		514
		834

Les indications de Fassbender sont exactes et en parfaite concordance avec la pratique. Seulement, on peut se demander si le travail est encore pratiqué comme au temps de la publication du mémoire de Fassbender ou bien, comme je serais tenté de le croire, si déjà auparavant il y avait été apporté une modification. Deux systèmes de distillation avec chacun cinq chaudières distillatoires constituent une installation un peu trop importante pour une production de 10000 kg. en 24 heures ; on choisira généralement des systèmes pouvant produire plus, l'installation sera alors moins coûteuse. Cependant, il est hors de doute qu'avec les appareils décrits par Fassbender on peut bien travailler.

Digitized by Google

La distillation secondée par l'adjonction d'une pompe à vide, comme la décrit FASSBENDER, a été proposée la première fois pour ce but spécial par SOLVAY (voy. p. 278); HONIGMANN y a eu aussi recours. FASSBENDER (*loc. cit.*) calcule que l'emploi de la pompe à vide procure une économie de 5 p. 100 de la force de vapeur consommée sans cela. Ce n'est toutefois qu'un petit avantage, parce que dans le mode de travail en question il ne se produit un vide partiel que dans le dernier des appareils distillatoires, les autres vases ayant un excès de pression plus ou moins grand, qui fait que le liquide doit y être chauffé à 105°. En tout cas, il est possible de produire un vide dans toutes les parties des appareils distillatoires, de façon que la température du liquide ne dépasse pas 70°, ce qui correspond à une pression de 0,3 atm. abs. Un pareil dispositif de distillation serait établi à peu près comme les appareils à évaporer dans le vide des fabriques de sucre. L'économie de vapeur devrait alors être beaucoup plus grande. Avec un vide réel, l'ammoniac se dégage aussi beaucoup plus facilement d'une solution que lorsque celle-ci se trouve sous pression.

Le dispositif indiqué par FASSBENDER pour le changement de direction de la vapeur, etc. est très ingénieux. Il est analogue au distributeur que SOLVAY a d'abord employé dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque (voy. p. 280), et il ressemble d'ailleurs en principe au commutateur de CLEGG en usage dans les usines à gaz. J'ignore si cet appareil a donné de bons résultats dans la pratique. Je serais tenté de croire que le dispositif avec soupapes indépendantes permettrait de travailler avec plus de sécurité.

Appareil distillatoire d'Honigmann. — Un appareil distillatoire indiqué par M. HONIGMANN, de Grevenberg, près Aix-la-Chapelle, est représenté par la figure 119. Le brevet allemand n° 13782, du 18 juillet 1880, en donne la description suivante :

« La chaudière de distillation D, par sa forme cylindro-conique avec couvercle bombé, représente le vase distillatoire primitif, qui a été autrefois employé par l'inventeur, mais qu'il a

Digitized by Google

perfectionné en y ajoutant un dispositif pour le traitement de la chaux non éteinte et y adaptant en même temps un autre dispositif pour réchauffer la solution de sel ammoniac et vaporiser le carbonate d'ammonium qui s'y trouve contenu.

Dans ce but, le cylindre D est prolongé au-dessus du couvercle bombé par une hausse d_1, dans laquelle est pompée la solution de sel ammoniac.

Les couvercles bombés de D et de d_1 sont reliés par un cylindre C_1, qui est ouvert du côté de D et qui supérieurement en d est pourvu d'une tubulure pour l'introduction de la chaux non éteinte.

Cette dernière tombe dans le cône de D, après que son contenu a été évacué.

L'extinction de cette chaux avec la solution de sel ammoniac chauffée est effectuée à l'aide du tube p, qui débouche tout près du fond du cône, c'est-à-dire au-dessus de la chaux.

La chaux en produisant un fort échauffement absorbe toute l'eau de la solution de sel ammoniac arrivant à son contact, elle décompose immédiatement ce sel en chlorure de calcium et ammoniaque caustique, qui doit se dégager sous forme gazeuse.

Le dégagement du gaz étant extrêmement tumultueux, on a dû établir un dispositif qui s'oppose à une élévation de pression dangereuse.

C'est pour cela que l'on a fixé sur le cylindre C_1 deux larges tubes r, qui descendent dans la chaudière d_1, et les gaz ammoniacaux se dégageant tumultueusement de la solution de sel ammoniac se rendent par d_1 à la condensation.

Ce dispositif a encore un autre but : Après l'écoulement de la solution de sel ammoniac chauffée et après le chargement de nouvelle solution, il sert pour éliminer le carbonate d'ammonium de celle-ci, les vapeurs venant de D y étant dirigées.

L'extinction de la chaux par la solution de sel ammoniac chaude introduite par v a lieu par en dessous, parce que en faisant affluer le liquide sur la chaux il pourrait se former une couche imperméable s'opposant à l'extinction des morceaux sous-jacents, qui alors, mis plus tard en contact avec la solution

Digitized by Google

surnageante, pourraient produire un dégagement d'ammoniac subit, plein de dangers.

Les gaz sortant de la chaudière D peuvent par le tube *a* se rendre directement à la condensation ou, le tube *a* étant fermé et le tube *b* ouvert, ils peuvent passer par d_1. Cette disposition permet au début de chauffer à 100° la solution contenue en d_1 seulement de l'extérieur. Mais plus tard, le tube *a* étant fermé, de faire passer à travers le liquide les vapeurs venant de D. »

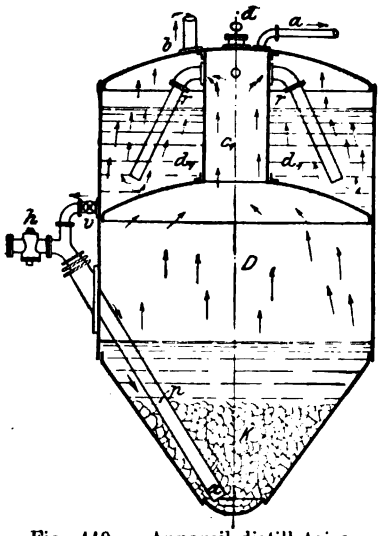


Fig. 119. — Appareil distillatoire d'Honigmann.

Il semble à en juger d'après le dessin et la description qu'il ne doit y avoir qu'une seule chaudière pour toute la distillation. Du moins, on ne voit pas comment plusieurs de ces chaudières pourraient être réunies en un système. S'il devait en être ainsi, il n'y aurait aucune utilité à réchauffer l'eau-mère de la façon qui vient d'être décrite, car il serait mieux de le faire dans une chaudière du système ou dans une colonne particulière. Il y a dans tous les cas de très grands inconvénients à n'effectuer la distillation que dans une seule chaudière. On n'obtient pas alors un courant gazeux continu, mais il se produit d'abord un dégagement d'ammoniac très intense, tandis qu'à la fin il ne s'en dégage qu'un courant extrêmement faible. La préparation de la saumure ammoniacale devient alors plus difficile. Mais ce n'est là que le moindre inconvénient. Le plus grand consiste en ce qu'il est dissipé avec un système à chaudière unique une énorme quantité de vapeur. Une fois tout le liquide chauffé au point d'ébullition, la chaleur en excès est perdue. Les gaz qui se dégagent doivent être refroidis artificiellement, ils cèdent par conséquent leur chaleur à l'eau de réfrigération, avec laquelle elle s'en

Digitized by Google

va inutilisée. Bien que l'appareil soit muni d'un réchauffeur, celui-ci ne suffit pas cependant pour utiliser complètement la chaleur. Il n'y a de rationnel qu'un système de plusieurs chaudières distillatoires. En tout cas, c'est ce que plus tard HONIGMANN a aussi adopté.

Par l'emploi de la chaux à l'état solide, on économise bien de la chaleur. Il semble cependant que le chargement de cette matière est un peu compliqué ; la distillation est complètement interrompue pendant tout le temps qu'il nécessite. La chaux solide peut être introduite d'une façon plus convenable, par exemple, comme il est dit plus loin[1].

Appareil distillatoire de la Société de produits chimiques de l'Est. — Dans le brevet allemand déjà mentionné de la SOCIÉTÉ

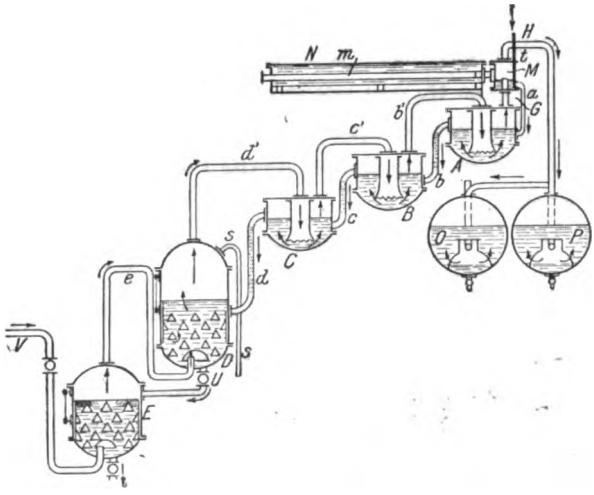


Fig. 120. — Appareil distillatoire de la Société de produits chimiques de l'Est.

ANONYME DE PRODUITS CHIMIQUES DE L'EST, il est décrit des dispositifs de distillation, dont l'un est représenté par la figure 120. L'appareil se compose essentiellement de trois vases semblables A, B, C et de deux autres vases D, E.

[1] Page 307 ; voy. aussi p. 282.

Digitized by Google

Dans les trois premiers vases, tout l'ammoniac est expulsé avec l'acide carbonique et dans les deux derniers a lieu la décomposition du chlorure d'ammonium au moyen de la chaux, par l'action de laquelle il se produit de l'ammoniac caustique; pour le chauffage du tout, on fait arriver par le tube V, dans le dernier vase E, de la vapeur, dont la quantité peut être réglée. En outre, l'appareil possède un vase à séparation N, avec un réservoir collecteur M, et deux autres réservoirs O et P, qui contiennent la solution pour la condensation de l'ammoniac et de l'acide carbonique. La solution claire est introduite sans interruption dans l'appareil par le tube *t*, lequel débouche au milieu du liquide contenu dans le réservoir collecteur M.

La solution arrive ensuite, par le tube de trop-plein *a*, dans la chaudière distillatoire A et ensuite par *b* et *c* dans les chaudières B et C. Le liquide passant de ce dernier vase C dans la chaudière D ne contient plus d'acide carbonique en combinaison avec de l'ammoniac, mais seulement du chlorure d'ammonium. Dans ce vase D, une pompe refoule continuellement par le tube S un lait de chaux, qui agit sur la solution y arrivant en même temps sans interruption et donne lieu à la formation d'ammoniac caustique.

Dès que la solution a atteint dans le vase D une hauteur déterminée, on ouvre le robinet U, afin d'en faire écouler une partie dans la chaudière E, après avoir naturellement évacué de cette dernière une quantité correspondante de solution.

Les deux vases D et E sont munis de gouttières coniques renversées avec bords en zig-gaz, ce qui favorise encore la séparation de l'ammoniac.

La vapeur pénétrant par le tube V au fond de E expulse les dernières traces d'ammoniac qui peuvent encore se trouver dans le liquide et cet ammoniac, mélangé de vapeur d'eau, passe par le tube *e* dans la chaudière D, où pénétrant par le fond elle s'enrichit considérablement en ammoniac dans son passage à travers la solution, et maintenant elle pénètre par le tube d^1 dans l'entonnoir intérieur du vase C. Là, elle traverse de nouveau la solution en absorbant encore de l'ammoniac, ainsi que de

Digitized by Google

l'acide carbonique et ainsi de suite, jusqu'à ce que finalement, très riche en ammoniac et en acide carbonique, elle arrive par par G dans le vase collecteur M et ensuite dans les tubes *m*, *m*, qui se trouvent dans un bassin réfrigérant traversé par un courant continu d'eau froide. La vapeur d'eau se condense en majeure partie, et cette eau de condensation, qui contient absorbée une certaine quantité d'ammoniac, retourne par les tubes un peu inclinés *m, m*... dans le vase collecteur, d'où elle revient ensuite dans l'appareil par le tube de trop-plein *a*. Le mélange de gaz ammoniac et de gaz acide carbonique, ne contenant plus que de faibles traces de vapeur d'eau, passe par le tube H dans les vases O et P, où il est absorbé par la solution contenue dans ces derniers.

Le vase collecteur M est, au moyen de cloisons[1] *q, q*..., qui descendent jusque dans le liquide, aménagé de façon que les gaz soient forcés de traverser successivement tous les tubes condensateur *m, m*..., tandis que d'autre part l'eau de condensation peut de chacun des tubes retourner dans le réservoir, pour de là revenir dans l'appareil par le tube de trop-plein *a*.

Indépendamment des appareils qui viennent d'être décrits. Il en a été proposé encore beaucoup d'autres pour la distillation de l'ammoniac dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, il ne me semble pas utile de donner ici sur ce sujet des indications plus étendues, ayant mentionné dans ce qui précède les appareils typiques. Contre l'emploi d'appareils distillatoires avec agitateurs, emploi qui a été fréquemment proposé, on peut aussi opposer les raisons que l'on a développées précédemment à propos des appareils de précipitation analogues. Je ne sais si actuellement des appareils avec agitateurs mécaniques sont quelque part en usage. Je serais tenté de croire que non.

[1] Non indiquées dans le dessin.

Digitized by Google

Consommation de chaux pour la distillation

La quantité de chaux, qui est nécessaire pour la distillation s'élève, avec de bonne chaux, à 7500 kg. en nombre rond, pour 10000 kg. de soude[1]. Calculée théoriquement, la quantité s'élève, si l'on emploie de la chaux à 95 p. 100 CaO, à 5550 kg. et avec de la chaux à 90 p. 100 CaO, à 5860 kg. Mais il va sans dire qu'on ne se contente jamais de la quantité calculée. D'abord il se perd un peu de chaux caustique par formation de carbonate et en outre il faut compter qu'il est absorbé une certaine quantité de chaux par les impuretés du sel, ainsi que par le sulfate d'ammonium, qui est toujours ajouté pour remplacer les pertes inévitables d'ammoniac. Ces dernières quantités varient.

Mais, même abstraction faite de ces points, on doit employer un excès de chaux, parce qu'on doit avoir la certitude absolue de décomposer tout le chlorure d'ammonium et tout le sulfate. Autrement, on éprouverait des pertes d'ammoniac, et dans ce cas il vaut mieux sacrifier la chaux peu coûteuse que l'ammoniac cher. Comme on l'a déjà dit précédemment, il est difficile, notamment dans le travail avec les colonnes, d'ajouter la quantité de chaux approximativement exacte. On a autrefois employé lors de la distillation 10000-12000 kg. de chaux pour 10000 kg. de soude ; mais, dans les fabriques bien dirigées, on se contente de 7500 kg. de chaux. Le nombre de 6500 devrait être un minimum. La chaux peut être introduite dans la distillation sous deux formes différentes : à l'état solide et à l'état liquide. Le plus souvent, l'introduction a lieu sous forme de lait de chaux à l'aide d'une pompe. La chaux est éteinte comme à l'ordinaire et le lait produit est envoyé immédiatement à la distillation, afin de perdre aussi peu de chaleur que possible. Il faut aussi veiller à ce que le lait de chaux employé soit aussi concentré que possible. Plus le lait est dilué, plus il va d'eau à la distillation. Mais plus la solution est diluée, plus ici il se perd de chaleur. Le liquide

[1] Voy. p. 56.

Digitized by Google

sortant de la distillation a une température de 120 à 130° ; mais cette chaleur est toujours perdue[1]. Chaque mètre cube d'eau qui va à la distillation sans être utilisée exige (en admettant que l'eau ait une température initiale moyenne de 15°) pour son échauffement, en nombre rond 110000 cal., qui se perdent ensuite. Cette quantité de chaleur correspond à environ 20 kg. de charbon. Le lait de chaux concentré[2] contient en nombre rond 300 kg. de chaux, ce qui donne en nombre rond 25 m³ de lait pour les 7500 kg. de chaux indiqués plus haut.

Il existe différents dispositifs pour l'extinction de la chaux. Ce qui me semble ici le plus pratique, c'est de choisir des dispositifs tout à fait simples. Les caisses en bois ordinaires, comme celles qui sont employées par les maçons, se sont montrées tout à fait convenables. La chaux y est éteinte par arrosage avec de l'eau et le lait achevé, coule, après l'enlèvement du tampon de fermeture, dans une fosse, de laquelle la pompe à chaux l'aspire directement. Les pierres, etc. restent dans la caisse où a eu lieu l'extinction. Le lait de chaux est maintenu en mouvement dans la fosse au moyen d'un agitateur simple ou d'un barboteur.

Avec le lait de chaux, il arrive à la distillation en nombre rond 20 m³ d'eau. Si le lait de chaux a été refoulé par la pompe avec une température de 70°, il faut encore pour chaque litre d'eau 80 cal., pour atteindre la température qui règne dans l'appareil distillatoire. Par conséquent, 20 m³ exigent $80 \times 20000 =$ $= 1600000$ cal. $= 320$ kg. de charbon. On peut économiser cette quantité de charbon, si l'on introduit dans les vases la chaux à l'état solide, et on a ainsi encore un autre avantage, consistant en ce que *toute* la chaleur que dégage la chaux en s'éteignant est également utilisée. Dans le cas le plus favorable,

[1] On peut éventuellement utiliser une partie de la chaleur pour réchauffer l'eau d'alimentation des chaudières ; mais ce n'est qu'une partie relativement petite. Fassbender (*loc. cit*) indique ce mode d'utilisation des eaux résiduelles ; voy. p. 287.

[2] La teneur du lait dépend en tout cas de la qualité de la chaux. Avec un grand nombre de chaux, on n'aura que 250 kg. au m³, avec d'autres jusqu'à 330 kg. 300 kg. constituent une moyenne.

Digitized by Google

on n'obtient dans le lait de chaux qu'une partie de cette chaleur, et souvent la majeure partie se perd par refroidissement.

C'est pour ces raisons que SOLVAY, dans son brevet du 28 novembre 1877, a proposé d'introduire la chaux sous forme solide. Il a indiqué, aussi bien pour les chaudières distillatoires (fig. 101, p. 279) que pour la colonne (fig. 104, p. 283), un dispositif pour l'extinction de la chaux dans l'appareil même. HONIGMANN a aussi employé ce procédé (voyez la figure 119, p. 302).

Je me suis servi d'un dispositif qui a de l'analogie avec celui dont SOLVAY a muni sa colonne (fig. 104). Il est identique avec le dispositif pour l'introduction du sel dans les chaudières de précipitation (voyez la figure 67, p. 196). Cet appareil permet d'introduire de la chaux pendant le travail sans qu'une interruption soit nécessaire. La description de ce dispositif, donnée précédemment (p. 196), convient aussi pour l'appareil appliqué à l'introduction de la chaux. Au mot sel, il suffit, dans cette description, de substituer celui de « chaux ».

Distillation avec le carbonate de calcium. — A la place de la chaux, on peut aussi, pour décomposer le sel ammoniac contenu dans les eaux mères, employer le carbonate de calcium. Nous allons, dans les pages suivantes, décrire ce procédé avec quelques détails.

Le carbonate de calcium agit à peine à froid sur une solution de chlorure d'ammonium, si l'on ne veut pas regarder comme produite par une décomposition la solubilité assez grande à la température ordinaire du carbonate de chaux dans des solutions contenant du chlorure d'ammonium. Cependant, à chaud, il se produit immédiatement une décomposition d'après la formule :

$$2AzH^4Cl + CaCO^3 = (AzH^4)^2CO^3 + CaCl^2.$$

Si l'on fait bouillir, par exemple, du bicarbonate de calcium en poudre extrêmement fine avec une solution pas trop étendue de chlorure d'ammonium, on remarquera aussitôt après le commencement de l'ébullition un dégagement d'ammoniac reconnaissable à l'odeur et on obtiendra un précipité avec l'oxalate

Digitized by Google

d'ammonium. L'ébullition étant continuée, le carbonate de calcium se dissout très promptement en donnant un liquide parfaitement clair, avec formation de chlorure de calcium et dégagement d'une quantité équivalente de carbonate d'ammonium. Tandis qu'à froid le carbonate d'ammonium précipite le calcium de ses sels sous forme de carbonate, à chaud il se produit donc la réaction inverse. C'est ce que l'on peut très bien observer si dans une solution de chlorure d'ammonium contenant un peu de chlorure de calcium on produit une précipitation par le carbonate d'ammonium et si l'on fait bouillir le liquide avec le précipité ; on obtient alors de nouveau une solution claire.

Si l'on emploie pour la décomposition du chlorure d'ammonium de la pierre calcaire ordinaire en morceaux ou en poudre grossière, la réaction se passe si lentement que l'on ne peut pas songer à en faire l'objet d'une application industrielle.

Il y a plusieurs années, H. de Grousilliers m'indiqua que la présence d'une petite quantité de chlorure de magnésium pouvait provoquer la décomposition rapide et complète du chlorure d'ammonium, et que de cette façon il était possible d'effectuer pratiquement, dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, la distillation de la solution de sel ammoniac, seulement avec du carbonate de chaux. Le procédé devait être appliqué, si c'était possible, dans la fabrique de soude à l'ammoniaque alors dirigée par l'auteur ; on devait employer pour cela le schlamm calcaire provenant de la caustification du carbonate de soude,

Dans les quelques expériences de laboratoire effectuées à la suite des indications de de Grousilliers, j'ai aussi trouvé qu'il était possible de décomposer complètement une solution de chlorure d'ammonium au moyen de carbonate de chaux ; en recueillant l'ammoniac dégagé dans de l'acide sulfurique, j'ai constaté que sa quantité correspondait exactement au chlorure d'ammonium employé.

En outre, il fut pratiqué en grand des expériences, qui donnèrent aussi des résultats satisfaisants par eux-mêmes, seulement la durée de la distillation était un peu longue. De plus, le schlamm produisait de très grandes perturbations dans les appa-

Digitized by Google

reils employés ; pour ces raisons et pour d'autres, la distillation avec le schlamm de caustification a été abandonnée.

Dans toutes ces expériences, on avait toujours ajouté 1 p. 100 environ de chlorure de magnésium. Si ce dernier favorisait réellement la transformation, il ne pouvait servir que pour provoquer la réaction ; mais une pareille action est difficile à expliquer théoriquement, c'est pour cela que l'utilité de l'addition m'a paru douteuse. D'autres expériences m'ont, en effet, montré que l'addition n'a même aucune valeur, parce que la distillation d'une quantité déterminée de chlorure d'ammonium avec du carbonate de calcium seul se faisait tout aussi rapidement qu'en présence de chlorure de magnésium.

Cependant, le degré de finesse du carbonate de chaux employé, et aussi la concentration de la solution ont une grande influence sur la rapidité avec laquelle la réaction s'accomplit. Il m'a semblé qu'il y avait un certain intérêt à chercher à obtenir sur ce point quelques éclaircissements, et c'est pour cela que j'ai effectué une série d'expériences, dans lesquelles j'ai chauffé avec une solution de chlorure d'ammonium du calcaire ordinaire, du marbre et du carbonate de calcium précipité.

Ces expériences ont montré que le carbonate de chaux, sous toutes ces formes, est complètement décomposé par une solution bouillante et en excès de chlorure d'ammonium, mais que le degré de finesse joue un rôle important relativement à la rapidité de la transformation. Il faut aussi avoir égard à la structure du calcaire [1] ; la pierre calcaire ordinaire agissait plus rapidement que le marbre, ce qui doit être attribué à la structure cristalline plus prononcée de ce dernier. De même, le carbonate de chaux tout fraîchement précipité produisait une action plus rapide que celui qui était conservé depuis longtemps. Ce dernier, comme on le sait, prend peu à peu une forme cristalline, tandis que le carbonate de chaux fraîchement précipité est amorphe.

Dans ce qui suit, je donne les résultats de quelques expé-

[1] Les carbonates du baryum, du strontium et du magnésium se comportent exactement de la même manière. Le carbonate de magnésium agit le plus rapidement, le carbonate de strontium le plus lentement.

Digitized by Google

riences, qui permettent de se rendre compte de la durée relative de la réaction avec les différentes sortes de carbonate de calcium. A chaque fois, on fit bouillir 5 gr. du carbonate avec 200 cm³ d'une solution de sel ammoniac à 10 p. 100 et on nota le temps exigé pour la décomposition complète du carbonate de chaux, tout en ayant soin de maintenir toujours la même la concentration de la solution. Le marbre et la pierre calcaire étaient pulvérisés et la poudre passée au tamis de gaze le plus fin, n° 17.

Les nombres indiquent la moyenne de deux expériences.

	Dissolution complète produite après une ébullition de :
5 gr. de carbonate de calcium fraîchement précipité.	43 minutes
5 gr. de carbonate de calcium précipité conservé pendant longtemps	55 »
5 gr. de pierre calcaire ordinaire . . .	90 »
5 gr. de marbre	120 »

Avec le marbre, il ne resta qu'un très petit résidu ; avec la pierre calcaire, le résidu était un peu plus abondant, il provenait des impuretés de la pierre.

L'action du calcaire grenu est mise en évidence par l'expérience suivante. Avec 400 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100, on fit bouillir 10 gr. de pierre calcaire en fragments gros comme des lentilles, qui avaient été préalablement dépouillés de toute poussière au moyen d'un tamisage, et l'ammoniac dégagé fut recueilli dans de l'acide sulfurique :

Durée de l'ébullition en minutes	AzH^3 obtenu	Quantité de $CaCO^3$ décomposée lui correspondant
—	—	—
100	1,156 gr.	3,400 gr.
120	0,867 »	2,550 »
150	0,833 »	2,450 »
370	2,856 gr.	8,400 gr.

Dans les expériences mentionnées, on a travaillé avec un excès de chlorure d'ammonium ; j'ai effectué les essais subséquents en prenant un grand excès de carbonate de calcium, afin

Digitized by Google

de voir combien de temps exige la décomposition complète d'une solution de sel ammoniac. J'ai observé en même temps jusqu'à quel point la décomposition est influencée par la diminution de la concentration de la solution. Pendant la distillation, on fit passer à travers le ballon où celle-ci avait lieu un fort courant de vapeur. Sous le ballon, il n'y avait qu'une petite flamme, afin d'éviter le dépôt du carbonate de calcium sur un point de son fond. On employa 5 gr. de sel ammoniac et 7 gr. de carbonate de calcium. L'acide sulfurique pour recueillir l'ammoniac fut mis peu à peu dans le récipient par portions de chacune 20 cm³ d'acide normal et on nota le temps dans lequel celui-ci était saturé. On a toujours effectué parallèlement deux expériences avec chaque carbonate ; les nombres représentent la moyenne de ces deux expériences (voyez le tableau de la page 313).

Les nombres parlent d'eux-mêmes ; du reste, il ne faut pas leur attribuer une valeur absolue, mais seulement une valeur relative, parce que, avec un mode différent de distillation, la durée de la transformation sera également différente. Cependant, comme les expériences ont été effectuées aussi uniformément que possible et toujours en double, elles ont en tout cas une valeur comparative.

Des expériences mentionnées en premier lieu, il résulte notamment que le carbonate de calcium est décomposé relativement rapidement et tout à fait complètement par une solution de sel ammoniac.

Le dernier tableau montre qu'inversement il est assez difficile de décomposer complètement une solution de chlorure d'ammonium, même si le carbonate de chaux est employé en grand excès Tant que la solution contient encore une assez grande quantité de sel ammoniac, la réaction marche rapidement, mais avec la disparition graduelle du sel la réaction se ralentit de plus en plus et ne s'achève qu'avec une extrême lenteur.

Digitized by Google

Il a été saturé en employant :		Marbre	Pierre calcaire ordinaire	Schlamm de caustification (1)	Carbonate de calcium précipité
20 cm³ d'acide sulfurique normal correspondant à 1,070 gr. AzH^4Cl = 21,40 p. 100	de la quantité employée en minutes	18	7	5	7
20 cm³ — — — — à 1,070 — — = 21,40 —		23	11	5	8
20 cm³ — — — — à 1,070 — — = 21,40 —		31	37	27	22
20 cm³ — — — — à 1,070 — — = 21,40 —		64	54	32	25
13 cm³ — — — — à 0,695 — — = 13,91 —		88	78	55	43
93 cm³ d'acide sulfurique normal correspondant à 4,975 gr. AzH^4Cl = 99,51 p. 100	dito.	224	187	124	105

(1) La marche très rapide au début de la décomposition doit être attribuée à la chaux caustique contenue dans le schlamm de caustification.

Digitized by Google

Si l'on considère qu'une solution de chlorure d'ammonium se dédouble en partie d'autant plus facilement en ammoniac et acide chlorhydrique qu'elle est plus concentrée et que de même son pouvoir dissolvant pour le carbonate de chaux dépend de la concentration, on en conclut que les résultats obtenus sont en parfait accord avec la théorie.

Si l'on compare toutes les expériences, on voit en outre qu'elles s'accordent à démontrer que l'état physique du carbonate de calcium offre une grande importance pour la transformation ; plus finement il est divisé, plus rapidement se fait la décomposition.

D'après les résultats obtenus, je considère l'application industrielle de la distillation des solutions de sel ammoniac avec le carbonate de calcium comme parfaitement possible, c'est-à-dire que je pense que l'on peut distiller complètement la solution, sans emploi de chaux caustique, avec de la pierre calcaire finement pulvérisée.

La distillation avec le carbonate de calcium, dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, aurait encore, sur celle de la chaux caustique, l'avantage de fournir directement, au lieu d'ammoniac caustique, du carbonate d'ammonium. On n'aurait donc plus ultérieurement, lors de la carbonatation, qu'à couvrir une molécule d'acide carbonique.

Mais cet avantage est contrebalancé d'abord par cet inconvénient que la distillation exige un temps beaucoup plus long ; la décomposition des dernières portions de chlorure d'ammonium notamment demande un temps extrêmement long. On pourrait cependant remédier facilement à cet inconvénient en ne décomposant que la majeure partie du chlorure d'ammonium avec du carbonate de calcium et achever la distillation en ajoutant un peu de chaux caustique.

Mais il est encore une autre circonstance qui rend trop coûteux l'emploi de la pierre calcaire : c'est la nécessité de réduire celle-ci en une poudre fine. Cela coûterait plus que la cuisson de la chaux. Au lieu de 100 kg. de chaux caustique, il faut environ 200 kg. de pierre calcaire ; si l'on ne compte pour la pulvérisa-

Digitized by Google

tion de celle-ci que 25 centimes par 100 kg., cela fait 50 centimes. Mais la cuisson de la même quantité en vue de l'obtention de chaux ne coûte certainement pas autant.

Mais il en est tout autrement avec le schlamm calcaire de la caustification du carbonate de soude ; dans beaucoup de fabriques, ce résidu est embarrassant et son transport au loin occasionne encore des frais. Il n'a besoin de subir aucune préparation, il est brassé directement et envoyé dans les chaudières de distillation. Comparé à la pierre calcaire, il a l'avantage, en faisant abstraction complète de la chaux caustique qu'il renferme, d'agir beaucoup plus rapidement, parce qu'il se trouve dans un état de division extrême.

En tout cas, il est à remarquer que des fabriques avec des appareils à colonne à fonctionnement continu ne peuvent pas bien travailler avec le schlamm calcaire, tandis que rien ne s'oppose à son emploi dans les usines qui distillent dans des chaudières simples à travail intermittent. Dans de pareilles chaudières avec fond conique, dans lequel la vapeur arrive par un tube y pénétrant de haut en bas, le schlamm est maintenu en un mouvement ininterrompu, de sorte qu'une adhérence au fond n'est pas à redouter.

Calcul des dimensions des appareils distillatoires pour une production déterminée.

Dans les dispositifs de Solvay (fig. 102, p. 280) et de Fassbender (fig. 110, p. 289), les quatre chaudières d'un système sont établies dans les quatre angles d'un carré. On peut évidemment adopter aussi d'autres dispositions, comme, par exemple, la disposition en série. De même, on peut, comme l'indique également Solvay, réunir en un système cinq chaudières ou même un plus grand nombre.

Fassbender, indique pour une production de 10000 kg., deux systèmes de chacun quatre chaudières. Mais pour cette production on n'aura généralement recours qu'à un seul système, con-

Digitized by Google

sistant alors, et c'est ce qu'il y aura de plus convenable, en six chaudières et une colonne.

Pour la production de 10000 kg. de soude, les dimensions des chaudières et de la colonne sont calculées d'après les indications suivantes :

Dans la fabrication de 10000 kg. de soude en 24 heures, il se produit en nombre rond 80 m³ de lessive de filtration, auxquels il faut ajouter en nombre rond 25 m³ de lait de chaux, ce qui fait un total de 105 m³. La dilution que ces liquides subissent ultérieurement dépend de la quantité de vapeur employée pour la distillation. Une partie seulement, dont l'importance varie suivant les circonstances, est condensée dans l'absorption de l'ammoniac [1]. Pour les calculs suivants, nous admettrons qu'il se produit en tout, en nombre rond, 100 m³ de lessives à distiller.

Dimensions des chaudières pour la production de 10000 kg. de soude. — Le travail de chaque charge d'une chaudière de distillation, comprenant le remplissage, la distillation et la vidange, peut être effectué en 12 heures. En employant quatre chaudières réunies en un système, le travail de huit charges est par conséquent possible et l'on doit traiter à chaque fois 20 m³. Cependant, par prudence, on prend les chaudières un peu plus grandes, afin d'avoir une réserve à tout événement. Il faut donc compter une charge de 25 m³ pour chaque chaudière, d'où on déduit les dimensions suivantes (voy. la figure 121) :

Diamètre de la partie cylindrique. . . .	=	3600 mm.
Diamètre de la partie conique, inférieurement.	=	700 »
Hauteur de la partie cylindrique	=	3000 »
Hauteur de la partie conique	=	1200 »
Convexité du fond supérieur	=	600 »

A chaque mètre de la partie cylindrique correspondent 10,17 m³ de capacité ; avec un remplissage de 2000 mm., cela fait par conséquent 20,34 m³, auxquels il faut ajouter la capacité du cône de 5,02 m³, ce qui fait en tout en nombre rond 25 m³.

[1] Voyez Chapitre II.

Digitized by Google

Dans chaque chaudière, la solution occupe une hauteur totale de 3200 mm. Le tube qui amène la vapeur de chauffage se termine à 200 mm. au-dessus du fond ; cette hauteur, lors du calcul de la contre-pression que la vapeur reçoit, doit par conséquent être retranchée. Il reste 3000 mm. pour chaque chaudière, soit pour les quatre 12 m. Le poids spécifique de la solution est au début, après l'addition du lait de chaux, égal à 1,160 en nombre rond ; mais ensuite la solution est rapidement étendue par la vapeur qui se condense et le poids spécifique s'élève à la fin à 1,090 en nombre rond. On peut donc compter en moyenne, en nombre rond, sur 1,125 pour le poids spécifique. La colonne liquide de 12 m. offre donc une résistance de 13,5 m. = 1,25 atm. Sous l'influence de l'insufflation de la vapeur et de l'échauffement de la solution, le liquide monte dans les chaudières de 500 mm. environ. Cependant, la contre-pression n'est pas plus grande, parce que le poids spécifique de la solution chaude, remplie de bulles de vapeur, est devenu plus petit. A cela, il faut ajouter pour le frottement dans les conduits et les soupapes 0,1 atm., pour la contre-pression dans la colonne distillatoire, dans la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac et dans le vase laveur 0,5 atm. La contre-pression s'élève donc en totalité à 1,95 atm. C'est la pression avec le calcul, qui admet qu'avec les quatre chaudières on ne peut traiter que six charges environ en 24 heures. En traitant huit charges — et c'est ce qui a lieu généralement dans la pratique [1] — la charge ne s'élève pour chaque chaudière qu'à 20 m³. La solution ne monte alors dans chaque chaudière qu'à une hauteur de 2500 mm. Des 13,5 m. de colonne d'eau calculés précédemment, il y a donc

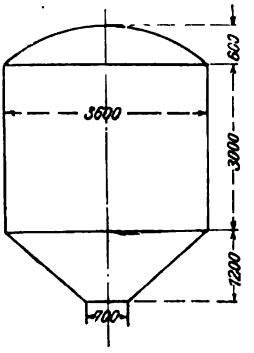


Fig. 121. — Chaudière de distillation ; figure schématique d'une chaudière d'un système de quatre.

[1] J'ai pu pendant longtemps dans la pratique traiter avec quatre chaudières 9 à 10 charges en 24 heures.

Digitized by Google

2 m. à retrancher. A ces 2 m. de colonne liquide correspond une contre-pression de 0,22 atm. La contre-pression totale serait donc réduite dans ce cas à 1,71 atm.

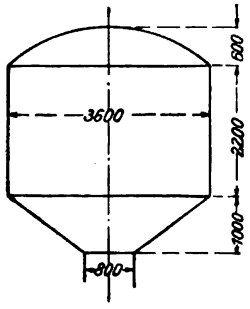


Fig. 122. — Chaudière de distillation ; figure schématique d'une chaudière d'un système de six.

Dans un système de six chaudières, comme on l'a déjà dit plus haut, la vapeur est mieux utilisée.

En admettant douze charges par 24 heures pour un système de *six* chaudières, chaque charge à traiter est égale à $\frac{160}{12} = 14$ m³ en nombre rond. Si, ici également, on compte un nombre de charges moindre, par exemple dix, par 24 heures, chaque charge s'élève à 16 m³. La grandeur des chaudières doit être choisie d'après ces données.

Les dimensions seraient alors les suivantes :

Diamètre de la partie cylindrique.	3600 mm.
Diamètre de la partie conique, inférieurement .	800 »
Hauteur de la partie cylindrique	2200 »
Hauteur de la partie conique	1000 »

Le cône contient 4,2 m³. A 1 m. de hauteur de la partie cylindrique correspondent 10,17 m³. Si la solution occupe une hauteur de 1200 mm. dans la partie cylindrique, on a, par conséquent, en nombre rond, 12 m³ et en y ajoutant la capacité du cône cela fait 16,2 m³, en nombre rond.

Dans chaque chaudière, la solution occupe une hauteur de 2200 mm., dont, comme dans le premier exemple, il faut retrancher 200 mm., de sorte qu'il reste une hauteur de 2000 mm., soit pour six chaudières 12 m. C'est la même colonne de liquide que dans le premier exemple ; la contre-pression est donc ici également la même, soit 1,95 atm. Si chaque charge ne s'élève qu'à 14 m³, chaque chaudière ne doit être remplie que jusqu'à 1 m. dans la partie cylindrique. On a alors de moins pour la contre-pression 1200 mm. de colonne liquide = 0,13 atm., en nombre rond ; la contre-pression s'élève donc en totalité à 1,82 atm.

Digitized by Google

Dimensions de la colonne de réchauffage. — La colonne distillatoire avec tamis simples pour le réchauffage des solutions de sel ammoniac et l'expulsion du carbonate d'ammonium, colonne qui est établie derrière la chaudière et devant la colonne où a lieu l'absorption de l'ammoniac, doit avoir les dimensions suivantes :

Diamètre intérieur des tronçons	= 1500	mm.
1 tronçon inférieur formant le fond, hauteur. .	= 450	»
12 tronçons avec tamis, hauteur de chacun . .	= 250	»
1 tronçon réfrigérant, hauteur.	= 1000	»
1 tronçon supérieur formant couvercle, hauteur.	= 250	»

Dans le tronçon réfrigérant, il y a 200 tubes de 45 mm. de diamètre extérieur.

En travail régulier, la solution s'élève sur les tamis à une hauteur un peu plus grande que celle des tubes de trop-plein (60 mm.), soit à une hauteur égale à 80 mm. Cependant, la solution n'est pas compacte, mais elle est remplie de bulles de gaz indissous, de sorte qu'on ne peut compter qu'environ la moitié du volume comme solution réelle. Cela donne donc pour 12 tamis $12 \times 30 = 360$ mm., auxquels il faut ajouter pour le tronçon de fond 200 mm., ce qui fait un total de 560 mm. La surface de section de la colonne s'élève, avec un diamètre de 1500 mm., à 1,77 m². Ces 560 mm. correspondent par conséquent à 1 m³.

Il doit pénétrer dans la colonne, en 24 heures, 80 m³, en nombre rond, de lessive de filtration, ce qui fait par heure 3333 litres ou par minute 66 litres.

D'après cela, la lessive de filtration séjournerait dans la colonne pendant $\frac{1000}{66} = 15$ minutes, en nombre rond.

Dans ce temps, elle peut être complètement chauffée et presque dépouillée de carbonate d'ammonium, mais alors il est nécessaire qu'un courant de gaz chaud et de vapeur d'eau pénètre dans la colonne. Du reste, il n'est pas toujours absolument indispensable que la lessive de filtration soit dépouillée du carbonate d'ammonium, lorsqu'elle sort de la colonne. Dans ce cas, on n'introduit le lait de chaux que lorsque le contenu de la chaudière

Digitized by Google

distillatoire est complètement chauffé et que le carbonate d'ammonium est expulsé.

Cependant, si le temps presse et si par suite le lait de chaux doit être introduit plus tôt, c'est-à-dire aussitôt après le commencement du chauffage, la lessive de filtration doit aussi s'écouler de la colonne presque exempte de carbonate dans les chaudières distillatoires qui se trouvent à la suite. Autrement, on éprouve de grandes pertes de chaux par formation de carbonate de calcium [1]. Si l'on veut marcher avec une sécurité parfaite, c'est-à-dire expulser complètement le carbonate d'ammonium dans la colonne, il vaut mieux avoir recours à une construction de colonne, dont les tronçons offrent la forme de ceux de la colonne qui est représentée par la figure 25 (p. 94). Les dimensions de la colonne sont les suivantes :

Diamètre des tronçons intérieurement. . . .	=	1500 mm.
1 tronçon inférieur formant le fond, hauteur. .	=	450 »
12 tronçons, hauteur.	=	450 »
1 tronçon réfrigérant, hauteur.	=	600 »
1 tronçon supérieur formant couvercle, hauteur.	=	250 »

La surface de section de la colonne est égale à 1,77 m². De ce nombre, il faut retrancher, pour l'orifice central de 300 mm. de diamètre dans chaque tronçon et pour deux tubes de trop-plein de 65 mm. de diamètre extérieur, en tout 0,078 m². Il reste par conséquent pour chaque tronçon une surface de 1,6 m². Le liquide occupe dans les tronçons une hauteur un peu plus grande que celle des tubes de trop-plein, soit en nombre rond 170 mm. Ici également, on doit admettre que le volume de la solution arrivant dans la colonne est doublé par les bulles gazeuses et le chauffage. Dans chaque tronçon, il n'y a donc qu'une hauteur de liquide de 85 mm., ce qui fait pour 12 tronçons 1020 mm. et pour le tronçon formant le fond 200 mm., soit en tout 1220 mm. Le

[1] Le carbonate de calcium fraîchement précipité décompose il est vrai aussi complètement le chlorure d'ammonium, mais très lentement (voy. p. 309). Cela ne peut être effectué qu'avec un dispositif particulier. Dans le mode ordinaire de distillation, tout le carbonate de calcium qui se forme doit être considéré comme perdu, parce que de l'hydroxyde de calcium est ajouté en excès.

Digitized by Google

contenu total de la colonne s'élève donc à 2,06 m³. Comme, ainsi qu'on l'a déjà calculé précédemment, il arrive par minute 66 litres de lessive de filtration, celle-ci peut séjourner dans la colonne $\frac{2060}{66} = 31$ minutes. C'est deux fois plus de temps que dans la colonne avec tamis simples.

On peut être sûr que dans l'espace de 30 minutes la lessive de filtration est suffisamment dépouillée de carbonate d'ammonium. Ce séjour plus long dans la colonne procure en outre l'avantage d'une meilleure utilisation de la vapeur. Il n'arrive pas alors autant de vapeur d'eau dans le tronçon réfrigérant, de sorte qu'on se contente d'une réfrigération moins intense.

La colonne représentée par la figure 25 (p. 94) permet aussi de travailler avec plus de sécurité que la colonne avec tamis simples. Avec cette dernière construction, l'intensité du courant gazeux et du courant de vapeur doivent être en rapport avec la section totale des trous des tamis. Si le courant est trop faible, la solution s'écoule à travers les trous des tamis et sur ceux-ci il ne reste aucune couche liquide. La vapeur ne traverse alors qu'une faible partie de la solution, et le fonctionnement de la colonne en souffre. Cela n'est pas possible avec la colonne que représente la figure 25. Dans cette dernière colonne la solution ne peut s'écouler vers le bas qu'en traversant les tubes de trop-plein. Les tronçons restent toujours remplis jusqu'à la hauteur des tubes de trop-plein.

Si, d'un autre côté, avec la colonne à tamis simples, le courant de vapeur est trop intense, le liquide ne peut pas descendre vers le bas. En effet, la vapeur qui ne peut pas passer par les trous des tamis, monte par les tubes de trop-plein et retient ainsi le liquide. On peut remédier un peu à cet inconvénient en donnant aux tubes de trop-plein de la colonne une section telle, qu'ils puissent, dans le cas d'un dégagement de vapeur très intense, livrer en même temps passage à la vapeur ascendante et au liquide s'écoulant par en bas. Mais le travail de la colonne est alors moins efficace.

Il est très difficile de régler exactement le courant de vapeur,

Digitized by Google

parce que le travail s'effectue dans un appareil clos. On ne peut pas le suivre de l'œil. C'est pour cela qu'il se produit facilement l'inconvénient signalé plus haut, résultant de la trop faible intensité du courant de vapeur.

Toutefois, avec la colonne du type de la figure 25 un courant de vapeur trop intense refoulera également la solution par en haut et la projettera hors de la colonne. Mais ici il est plus facile de remédier à cet inconvénient, en donnant aux ouvertures centrales par lesquelles la vapeur se rend vers la partie supérieure une section assez grande pour que, même avec un courant de vapeur et de gaz très intense, la vapeur puisse passer facilement. Les tubes de trop-plein restent alors toujours libres pour le liquide.

Consommation de chaleur dans la colonne de réchauffage. — Pour chauffer la lessive de filtration dans la colonne et expulser le carbonate d'ammonium, une grande quantité de chaleur est nécessaire.

On a à chauffer en 24 heures, à 100° en moyenne, 80 m³ de lessive avec une température de 20°.

D'après le Chap. II (p. 107), il y a dans les 80 m³ de lessive de filtration 1500 gr. d'ammoniac presque entièrement sous la forme de bicarbonate. Ces 1500 kg. d'ammoniac correspondent à 6991 = en nombre rond 7000 kg. de bicarbonate d'ammonium, contenant en nombre rond 3900 kg. d'anhydride carbonique. La consommation de chaleur doit être calculée comme s'il s'agissait de gazéifier 3900 kg. CO^2 et 1500 kg. AzH^3. Nous admettrons pour la température des gaz produits 100° en nombre rond[1]. 1 kg. AzH^3 exige pour son expulsion à l'état de gaz de sa solution aqueuse = 514,3 cal. (voy. p. 111). Le gaz doit être réchauffé à 100°; si l'on admet comme température initiale pour le gaz la température de la solution = 20°, il faut par kg. du gaz,

[1] Ce calcul de chaleur n'est pas tout à fait exact, il exige, en effet, toute une série de corrections.

Digitized by Google

pour l'échauffement à 100°, 80 × 0,531 = 42,5 cal. Chaque kg. AzH^3 exige donc en tout = 557 cal.

Pour expulser sous forme de gaz 1 kg. CO^2 de la dissolution, 127 cal. sont nécessaires (voy. p. 112); l'échauffement à 100° exige 80 × 0,217 = 17,3 cal. Il faut donc compter en tout, pour chaque kg. CO^2, 144 cal.

Pour échauffer de 1° 1 litre de lessive de filtration d'un poids spécifique de 1,14, il faut compter en nombre rond 1 cal. 1 kg. de vapeur d'eau abandonne dans la colonne 500 cal. en nombre rond, en se transformant en eau à 100°.

La somme de chaleur nécessaire dans la colonne peut, d'après ce qui précède, être établie de la manière suivante :

80000 litres de lessive de filtration	à 80 cal.	=	6400000 cal.
1500 kg. AzH^3	à 557 »	=	835600 »
3900 » CO^2.	à 144 »	=	561600 »
	Total . . .	=	7797100 cal.

Pour fournir cette chaleur, il faut $\frac{7797100}{500}$ = en nombre rond 15594 kg. de vapeur, qui forment 15,6 m³ d'eau. Les pertes par refroidissement des appareils ne sont pas calculées ici, elles seront indiquées plus loin, à propos du calcul de la chaleur totale nécessaire pour la distillation.

Calcul de la quantité totale de chaleur nécessaire pour la distillation

La quantité de chaleur nécessaire pour la distillation des lessives de filtration, avec une production de 10000 kg. de soude en 24 heures, se déduit des données suivantes.

Il y a à chauffer à une température moyenne de 130° 80000 litres de lessives de filtration avec une température moyenne de 20°. 1 litre exige, pour l'élévation de sa température de 1°, 1 cal., en nombre rond.

Il y a à chauffer à 130° en moyenne 25 m³ de lait de chaux avec une température moyenne de 50°. 1 litre exige, pour l'élévation de sa température de 1°, 1 cal., en nombre rond.

Digitized by Google

Il y a à expulser sous forme de gaz à une température de 100° en nombre rond :

4900 kg.	d'ammoniac, dont 1 kg. exige	557 cal.[1]
3900 »	d'anhydride carbonique, dont 1 kg. exige.	144 cal.[1]

Il y a à maintenir 160 m³ de liquide en ébullition constante, durant laquelle il se produit des pertes de chaleur par refroidissement des parois des chaudières, des colonnes et des conduites. On doit admettre que chaque mètre carré de surface des appareils, etc. cède par heure, à l'air et par rayonnement 300 cal., en supposant que les appareils, etc. soient bien isolés au moyen de matières conduisant mal la chaleur. La surface des appareils et des conduits s'élève en nombre rond à 400 m². Une partie de cette surface est si bien protégée par la maçonnerie que la quantité de chaleur ainsi perdue est très faible. Mais d'un autre côté les brides des tuyaux, les soupapes, les trous d'homme, etc. ne sont pas du tout isolés et consomment par suite relativement plus de chaleur. On peut admettre que de ces deux circonstances il résulte une compensation approximative.

80000 litres de lessive de filtration à 110 cal. .	=	8800000 cal.
25000 » de lait de chaux à 80 cal. . . .	=	2000000 »
4900 kg. d'ammoniac à 557 cal.	=	2729300 »
3900 » d'anhydride carbonique à 114 cal.	=	561600 »
400 m² de surface à 300 cal. par heure donnent par 24 heures.	=	2880000 »
Total. . .	=	16970900 cal.

Par la décomposition du chlorure d'ammonium par la chaux, qui donne naissance à du chlorure de calcium et à de l'ammoniac, de la chaleur est mise en liberté ; mais cette quantité de chaleur est si faible, qu'elle peut être négligée.

1 kg. de vapeur d'eau, pénétrant dans les appareils avec un excès de pression de 2 atm., cède, si elle se condense en eau à 130°, 517 cal., en nombre rond. Comme dans les conduites il se produit des pertes par refroidissement et que la pression n'existe

[1] Voy. p. 322.

Digitized by Google

pas toujours avec un excès de 2 atm., on ne doit compter en nombre rond que 500 cal. pour 1 kg. de vapeur. La quantité de chaleur de 16970900 cal. calculée plus haut exige donc en nombre rond 34000 kg. de vapeur.

Avec une bonne installation de chaudières et une surveillance attentive de celles-ci, on peut utiliser 80 p. 100 du pouvoir calorifique de bon charbon à chaudière. Un charbon possédant un pouvoir calorifique de 7000 cal. calculé par kg. cède d'après cela 5600 cal. utilisables. L'eau d'alimentation étant réchauffée à 70-80° (ce que l'on peut faire facilement dans les fabriques de soude à l'ammoniaque), 1 kg. de vapeur à 6 atm. d'excès de pression exige 656 — 70 = 586 cal., d'où il suit que 1 kg. de charbon avec 5600 cal. utilisables fournit $\frac{5600}{586}$ = en nombre rond 9,5 kg. de vapeur. D'après cela, les 34000 kg. de vapeur exigent $\frac{34000}{9,5}$ = en nombre rond 3580 kg. de charbon.

Cependant, dans la pratique on n'obtient que très rarement des résultats aussi favorables. Une vaporisation de 8 kg. par kg. de charbon doit déjà être regardée comme un bon résultat ; fréquemment on ne pourra pas compter sur une vaporisation supérieure à 7 kg.

Si l'on prend pour base une vaporisation de 8 kg. par kg. de charbon, chaque quantité de 34000 kg. de vapeur exige 4250 kg. de charbon.

Cependant il n'est aucune fabrique qui se contente d'une aussi petite quantité de charbon. Cela tient à ce que, en différents points, il se perd de la chaleur, principalement par la vapeur, qui par la colonne distillatoire passe dans la colonne à absorption.

Dans le Chapitre II (p. 111) cette quantité de vapeur est admise égale à 5000 kg.; pour sa production, avec une vaporisation de 8 kg., il faut en nombre rond 625 kg. de charbon. Il faut donc en tout 4250 + 625 = en nombre rond 4900 kg. de charbon pour la distillation de l'ammoniac, avec une production de 10000 kg. de soude.

En outre, dans le Chapitre II (p. 117), il est dit aussi que la

Digitized by Google

quantité de la vapeur se condensant dans la colonne à absorption peut, dans certaines circonstances être de beaucoup supérieure à 5000 kg. par 10000 kg. de soude. Cette quantité peut s'élever jusqu'à 20 m³.

Ce n'est pas seulement la chaleur de la vapeur se condensant dans la colonne à absorption qui se perd, car il y a aussi des pertes dans la colonne distillatoire. Toute la chaleur, qui dans cette colonne est entraînée par le dispositif de réfrigération qui se trouve dans la partie supérieure, provient de la vapeur de chauffage et elle doit être considérée comme une perte pure. Le travail doit donc être conduit de façon que la colonne distillatoire ne soit jamais trop chaude. Il est évident qu'ici il peut être dissipé sans cela une grande quantité de chaleur.

Dans notre exemple, on admet que les lessives finales de la distillation s'élèvent à 160 m³. Comme on compte 105 m³ pour la lessive de filtration et le lait de chaux, il reste encore 55 m³ d'eau condensée = 55000 kg. de vapeur, auxquels il faut ajouter 5000 kg. de vapeur, qui sont passés avec l'ammoniac dans la colonne où a lieu l'absorption de celle-ci, de sorte qu'on admet que la consommation de vapeur s'élève en totalité à 60000 kg. Avec une vaporisation de 8 kg. par kg. de charbon, cela représente une consommation de charbon de 7500 kg.

Une pareille consommation est normale pour une petite fabrique travaillant assez bien. Elle est faible par rapport à la consommation qui autrefois était considérée comme régulière.

J'ai calculé autrefois le minimum de charbon dont on peut se contenter théoriquement dans la pratique de la distillation[1]. Je suis arrivé à 3310 kg. pour 10000 de soude[2], nombre qui cependant n'est atteint dans aucune usine. Ce calcul n'a été fait que pour déterminer approximativement la limite jusqu'à laquelle il est peut-être possible d'arriver dans les conditions les plus favorables.

Si ici le calcul théorique donne toujours moins que la pratique

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1894, t. XVII, n° 99.

[2] Dans ce calcul, la chaleur se perdant par refroidissement et rayonnement des appareils, etc., a été en outre comptée très largement.

Digitized by Google

ne consomme en réalité, cela tient à une nombreuse série de causes. Il a déjà été question de celles-ci dans les pages précédentes et nous allons en faire ici la récapitulation.

1. *Qualité du charbon.* — Ce point n'a pas besoin d'autres explications.

2. *Mauvaise installation des chaudières.* — Je veux parler ici non seulement de l'espèce du système des chaudières, mais encore d'autres circonstances. On constate de grandes différences suivant que l'eau d'alimentation est purifiée ou non, et suivant qu'elle est ou n'est pas réchauffée. Malheureusement, on trouve encore aujourd'hui des fabriques de produits chimiques qui ne purifient pas leur eau d'alimentation. Il est inutile de chercher à démontrer que la « croûte protectrice » de tartre qui se forme sur les parois des chaudières met obstacle à la vaporisation.

L'influence du réchauffage est mise en évidence par le calcul suivant : Pour 10000 kg. de soude en 24 heures, il faut compter 60 m³ d'eau d'alimentation. Si ces 60 m³ à 20°, en moyenne, sont réchauffés à 90°, on gagne ainsi $60000 \times 70 = 4200000$ cal. Avec un charbon, dont 5600 cal. par kg. sont utilisées, cette quantité de chaleur correspond à 750 kg. de charbon. Il est évident que l'eau d'alimentation peut être réchauffée à 90° au moyen des lessives s'écoulant de la distillation[1]. Avec la plupart des installations de chaudières, on peut chauffer l'eau d'alimentation à 110° au moyen des gaz de la fumée, en ayant recours à l'économiseur Green ; l'économie de charbon calculée plus haut devient alors encore plus grande. La surveillance attentive des chaudières exerce naturellement aussi une très grande influence. Un mauvais chauffeur peut facilement consommer 50 p. 100 de charbon de plus qu'un bon.

3. *Refroidissement et rayonnement.* — Lorsque les appareils qui servent à la distillation sont mal ou pas du tout isolés, les pertes de chaleur en ce point sont évidemment beaucoup plus grandes qu'il n'est indiqué dans le calcul de la page 324. S'il

[1] Voy. aussi p. 287.

Digitized by Google

n'y a aucun isolement on peut compter qu'un mètre carré de surface cède par heure 900 cal., contre 300 cal., avec un bon isolement.

4. *Volume de la lessive de filtration et du lait de chaux.* — Le calcul de la page 324 permet de se rendre compte de l'importance du volume du lait de chaux et de la lessive de filtration. Des fabriques ont eu en réalité à distiller un volume double et même plus grand encore des deux liquides en question. Comme en pareils cas, à cause de la nécessité de l'emploi d'appareils plus grands, il se perdait plus de chaleur par refroidissement et rayonnement, il n'est pas étonnant que ces fabriques aient consommé plus de charbon.

5. *Appareils distillatoires.* — Si les appareils distillatoires sont trop petits pour la quantité à traiter, la vapeur ne peut pas être suffisamment utilisée. On ne peut pas alors empêcher, avec l'installation décrite (système de chaudières et colonne), qu'il passe un excès de vapeur dans la colonne distillatoire, où il doit être éliminé par refroidissement. Il peut ainsi se produire de grandes pertes de chaleur.

Ce phénomène peut du reste aussi être observé avec le système à colonne pur.

6. *Conduite du travail.* — Avec de bons appareils de grandeur suffisante, il peut aussi se produire le phénomène dont il est question au n° 5, si la conduite du travail est défectueuse, si par conséquent on envoie immédiatement à la distillation une grande quantité de vapeur. C'est une circonstance qui s'est rencontrée fréquemment dans la pratique.

Indications de Fassbender sur la consommation de chaleur à la distillation. — Fassbender (*loc. cit.*) dit que, dans l'usine pour une production de 10000 kg. décrite par lui, il faut admettre une consommation horaire de vapeur de 1976 kg. en hiver et de 1860 en été. Si l'on compte en moyenne 1900 kg. par heure, cela fait pour 24 heures 45600 kg. Cela fait 14400 kg. de moins que ce qui a été admis dans l'exemple pratique. (Voy. p. 326).

Digitized by Google

Il est évident que de pareils calculs ne peuvent pas être concordants. La distillation avec vide partiel décrite par FASSBENDER peut du reste être effectuée avec moins de vapeur.

On peut employer pour la distillation soit de la vapeur directe des générateurs, soit de la vapeur d'échappement des machines. On peut discuter la question de savoir quel est le procédé le plus avantageux. Le travail avec la vapeur directe offre plus de sécurité que la distillation avec vapeur d'échappement, mais avec cette dernière on réalise une économie de charbon.

Distillation avec vapeur d'échappement. — Pour effectuer le travail avec la vapeur des machines, il est absolument nécessaire d'avoir de bonnes et puissantes machines, qui, malgré la contre-pression que la vapeur éprouve, travaillent d'une façon irréprochable. En outre, il est nécessaire que la contre-pression dans les vases distillatoires ne soit pas trop haute.

2 atm., comme on l'a calculé précédemment, constituent une pression que peuvent supporter de bonnes machines.

Le dispositif lui-même est très simple ; on dirige la vapeur d'échappement d'abord dans un récipient [1], qui sépare en même temps l'eau de condensation, et de là on l'envoie directement dans les chaudières distillatoires ou la colonne. Le récipient est muni d'une soupape de sûreté, pour le cas où une obstruction viendrait à se produire.

Il doit se trouver dans la conduite de vapeur des soupapes de retenue fonctionnant bien, afin que lors de l'arrêt des machines le liquide distillé ne puisse pas remonter des chaudières et pénétrer dans les machines. En outre, pour plus de sécurité, il est nécessaire qu'il y ait une soupape d'arrêt qui, lors de l'arrêt des machines, est immédiatement fermée.

Lorsqu'on se sert de la vapeur d'échappement pour la distillation, la majeure partie de la chaleur latente de la vapeur est utilisée. 1 kg. de vapeur à 1 atm. abs. contient 636 cal. Cette chaleur, lors de l'échappement de la vapeur dans l'air, est entiè-

[1] On peut employer comme récipient une chaudière simple de 0,5 à 2 m³ de capacité.

Digitized by Google

rement perdue. Si cette vapeur est envoyée à la distillation, il est mis en liberté lors de sa condensation 520-530 cal. (suivant la température du liquide dans les appareils distillatoires), tandis que le reste de la chaleur propre reste dans l'eau de condensation formée. De la chaleur indiquée, il se perd encore une partie dans les conduites, de sorte que par prudence on ne peut pas compter comme chaleur cédée plus de 500 cal. par kg. de vapeur.

Pour l'emploi de la vapeur d'échappement à la distillation, il y a lieu de tenir compte des circonstances suivantes. Lorsqu'une machine à vapeur travaille avec condensation, elle consomme (nous supposons qu'il s'agit d'une petite machine) environ 9 kg. de vapeur par cheval et par heure, tandis que la même machine fonctionnant avec échappement de la vapeur dans l'air consomme 15 kg. de vapeur par cheval-heure. Cette consommation est encore beaucoup augmentée, si la vapeur reçoit une contre-pression, si, par conséquent, comme dans le cas qui nous occupe, elle doit être refoulée dans les appareils distillatoires. La consommation s'élève alors à 20-30 kg. par cheval-heure. Il résulte de là que toute la vapeur qui est nécessaire pour la distillation n'est pas, lorsqu'on emploie de la vapeur d'échappement, absolument économisée, si l'on compare ce procédé avec celui de la distillation au moyen de vapeur directe. Dans le calcul de l'économie de chaleur par l'emploi de vapeur d'échappement, on peut ne compter que la vapeur qui est consommée par la machine, si elle travaille par condensation. Une machine à haute pression ne peut pas être prise comme point de comparaison.

Cette circonstance se ferait le plus sentir dans le cas où toutes les pompes, etc. seraient actionnées par transmission au moyen d'une grande machine motrice. Une pareille machine consommerait éventuellement 7 à 8 kg. seulement de vapeur par cheval et par heure. Cependant, un pareil cas ne se rencontrera pas facilement ; en effet, comme on l'a dit précédemment, il est plus rationnel d'actionner les grands compresseurs et les fours de calcination chacun par une machine à vapeur séparée. Il est

Digitized by Google

trop important de pouvoir régler isolément la marche de ces moteurs.

En toutes circonstances, il est douteux que l'emploi de vapeur d'échappement pour la distillation ait pour résultat une assez notable économie de charbon, en admettant une contre-pression pas trop élevée. Plus cette pression est haute, plus la quantité de vapeur consommée par une machine est relativement grande et on ne peut pas alors employer la vapeur de toute la force mécanique que l'on a à sa disposition.

Admettons, par exemple, que 50000 kg. de vapeur en nombre rond soient nécessaires pour la distillation. Si maintenant les machines consomment en nombre rond 17000 kg. de vapeur, si elles travaillent avec condensation, cette dernière quantité monte avec une contre-pression de 1,5 atm. à 50000 kg. de vapeur en nombre rond. Toute la vapeur des machines peut alors être employée à la distillation. L'économie, en comparaison avec la distillation à l'aide de la vapeur des générateurs, s'établit alors de la manière suivante :

Avec la vapeur directe des générateurs, il est consommé :

Pour la distillation	=	50000 kg. de vapeur
Pour les machines.	=	17000 »
		67000 kg. de vapeur
Distillation avec vapeur d'échappement .	=	50000 »
Economie. .	=	17000 kg.

Mais si, par exemple, la contre-pression était montée au point que les mêmes machines puissent consommer 70000 kg. de vapeur, le procédé n'offrirait aucun avantage sur la distillation avec la vapeur directe des générateurs, il serait même préjudiciable.

La distillation avec vapeur directe exigerait :

	50000 kg. de vapeur	pour la distillation
	17000 »	les machines
Total. .	67000 kg. de vapeur	

Digitized by Google

au lieu de 70000 kg. [1] dans la distillation avec vapeur d'échappement.

Cependant, un cas semblable ne se rencontrera pas dans la pratique. On disposera toujours la distillation de façon qu'une aussi haute contre-pression ne se produise pas.

La vapeur directe des générateurs est encore employée dans un grand nombre de fabriques. En tout cas, ce procédé a de nombreux avantages, bien qu'il exige plus de charbon. La distillation peut être conduite avec beaucoup plus de sécurité, et les machines travaillent plus facilement, elles résistent par suite bien plus longtemps. Relativement au choix de l'un ou de l'autre procédé pour la distillation, on ne peut pas dire en principe quel est le meilleur. On doit tenir compte, pour se prononcer sur ce point, des conditions locales.

Si, du reste, des fabriques qui distillent avec de la vapeur directe laissent encore aujourd'hui s'échapper dans l'air la vapeur des machines [2], cela est en tout cas blâmable ; bien qu'on ne puisse pas disposer isolément chaque petite machine avec condensation, on peut cependant amener dans une condensation centrale la vapeur des différentes machines. Les usines qui ne travaillent qu'avec une partie de la vapeur d'échappement des machines devraient aussi relier les autres machines à un condensateur commun.

[1] Le calcul a besoin de subir encore quelques corrections. Ainsi, par exemple, la vapeur des générateurs ne peut pas être comparée directement avec la vapeur des machines, parce que la première possède une plus haute température. Cependant, dans l'exemple précédent, il n'est pas tenu compte de cette circonstance, cet exemple n'étant destiné qu'à montrer comment l'avantage peut devenir un préjudice.

[2] Voyez Fassbeneers *Mitteilung*, *loc. cit.*, p. 264.

Digitized by Google

CHAPITRE VII

TRAITEMENT ET UTILISATION DES EAUX RÉSIDUELLES

Comme *eaux résiduelles*, on obtient dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, abstraction faite des eaux de réfrigération, les lessives s'écoulant de la distillation. Dans les fabriques travaillant bien, la composition de ces lessives est assez constante, du moins relativement aux éléments en dissolution. Mais la quantité des matières en suspension peut être différente, même avec un bon travail conduit avec méthode, parce que cette quantité est influencée par la qualité de la chaux et du sel. Plus la chaux est impure, plus il s'accumulera dans les lessives de distillation de ses impuretés insolubles, comme du peroxyde de fer, de l'alumine, des silicates, et en outre les particules en suspension sont également augmentées par la présence dans le sel de sulfate de sodium, ainsi que d'anhydrite, etc. C'est ce qui arrive surtout lorsque le schlamm qui se forme lors de la dissolution du sel est envoyé à la distillation, en vue de la récupération de l'ammoniac qu'il renferme.

Les fabriques travaillant mal ont toujours des quantités d'eaux résiduelles relativement grandes. Plus le travail est désavantageux, moins les eaux résiduelles sont concentrées au point de vue de la teneur en sels solubles. Il se perd donc en apparence moins de sel. L'augmentation du volume de ces liquides est cependant en pareils cas si grande que, malgré la faible teneur centésimale, la quantité totale des sels est augmentée ; mais cette augmentation ne porte que sur le chlorure de sodium et non sur le chlorure de calcium.

Quantité et composition des eaux résiduelles. — Comme il a

Digitized by Google

été déjà indiqué dans le Chapitre VI, la quantité des lessives de distillation s'élève dans les conditions normales à 140-170 m³ par 10000 kg. de soude calcinée. Dans ces lessives, il y a en chlorure de calcium une quantité correspondant à 10000 kg. de soude, qui devrait être égale à 10470 kg. A ce chiffre, il faut cependant ajouter encore un léger excès pour les chlorures de calcium et de magnésium contenus dans le sel employé au début. Il y a donc dans ce liquide environ 10600-11000 kg. de chlorure de calcium.

Les eaux résiduelles contiennent en outre tout le chlorure de sodium qui se perd pendant le cours de la fabrication et dont la quantité varie avec le degré du rendement de la fabrique considérée. Dans les conditions normales, on consomme de 18000 à 20000 kg. de sel pour 10000 kg. de soude ; s'il s'agit de sel gemme ordinaire, il y a dans cette quantité en nombre rond 96 p. 100 = 17300-19200 kg. de chlorure de sodium. De cette quantité, 11000 kg. en nombre rond sont transformés en carbonate de sodium ; il passe par conséquent dans les eaux résiduelles, en nombre rond, de 6300 à 8200 kg. de chlorure de sodium. Indépendamment des deux sels nommés — le chlorure de calcium et le chlorure de sodium — il y a aussi en solution de petites quantités de sulfate de calcium, un peu de chaux caustique et des traces d'autres sels, enfin de très faibles traces d'ammoniac.

La lessive de distillation d'une fabrique de soude à l'ammoniaque travaillant normalement contient en sels solubles par m³ :

Chlorure de calcium, $CaCl^2$. . . .	60-75 kg.
Chlorure de sodium, NaCl	50-60 kg.
Sulfate de calcium, $CaSO^4$. . . .	1 kg. environ
Chaux, $Ca(OH)^2$	1,25 kg. environ
Autres sels et ammoniac	traces

Lorsque le travail est mauvais, la quantité du chlorure de sodium est beaucoup augmentée, de sorte qu'il s'en perd, pour 10000 kg. de soude, 10000-15000 kg.; les autres sels solubles ne changent pas. Nous avons donné dans le Chapitre IV (p. 221),

Digitized by Google

d'après Jurisch, un exemple de la composition de ces liquides.

En employant de bonne chaux et avec une consommation normale, la quantité des matières en suspension se calcule comme il suit : Pour 10000 kg. de soude, on emploie 7500 kg. de chaux. Si celle-ci renferme 95 p. 100 de CaO, cela donne en nombre rond 350 kg. de matières insolubles et 7100 kg. de CaO, dont 5300 kg. sont transformés en chlorure de calcium. Il reste donc 1800 kg. de CaO, dont 200 kg. environ entrent en dissolution à l'état de $Ca(OH)^2$ et des 1600 kg. qui restent on doit admettre qu'une moitié = 800 kg. se transforme en carbonate et en sulfate, tandis que l'autre moitié reste en suspension à l'état de $Ca(OH)^2$.

800 kg. CaO donnent en nombre rond 1500 kg. $CaCO^3 + CaSO^4$
800 kg. CaO — 1000 kg. $Ca(OH)^2$.

Il y a donc comme matières en suspension, pour 10000 kg. de soude, en nombre rond :

350 kg. d'alumine, de fer et de silicates,
1000 kg. d'hydroxyde de calcium,
1500 kg. de carbonate et de sulfate de calcium,

soit en tout, en nombre rond, 2850 kg. de matières en suspension, calculées à l'état sec, ce qui fait par m^3 de lessive de distillation 16 à 20 kg.

Cette quantité n'est pas grande pour la pratique et ne peut être valable que pour une fabrication conduite avec soin. On trouvera fréquemment plus ; ainsi, par exemple, lorsqu'on emploie 9000-10000 kg. de chaux pour 10000 kg. de soude, la quantité des matières en suspension monte à 4000-6000 kg., soit à 25-40 kg. par m^3 d'eaux résiduelles.

Action des eaux résiduelles sur les cours d'eau. — Dans la plupart des cas, on doit purifier les eaux résiduelles avant de pouvoir les envoyer dans le cours d'eau que l'on a à sa portée. Cette épuration consiste en une simple clarification dans de grands bassins ou des étangs ; la clarification se fait très rapidement et complètement. Le schlamm lourd se dépose très promp-

Digitized by Google

tement, de sorte que la solution qui s'écoule est d'une limpidité parfaite. Toutefois, celle-ci redevient bientôt trouble au contact de l'air, parce que, par suite de l'absorption d'acide carbonique, une partie de la chaux dissoute se sépare à l'état de carbonate.

La chaux, dont la teneur par litre (calculée à l'état de CaO) s'élève à environ 800-1200 mgr., pourrait éventuellement causer quelques dommages, notamment parmi les poissons. Les truites et les poissons sensibles analogues peuvent supporter tout au plus 10 mgr. de CaO par litre [1] et il n'est pas sûr qu'ils puissent y résister pendant longtemps. Cependant, il faudrait que ce fût une très grande fabrique qui soit établie sur un petit cours d'eau pour que cette teneur en CaO puisse être atteinte. Un cours d'eau moyen, par exemple, la Saale, charrie par seconde, en basses eaux, 30 m^3 d'eau, c'est-à-dire, en nombre rond, 2 millions et demi de m^3 par 24 heures. Pour que cette quantité d'eau puisse acquérir une teneur de 10 mgr. de CaO par litre, un apport de 25000 kg. de CaO par l'afflux d'eaux résiduelles serait nécessaire. Mais pour 10000 kg. de soude il entre tout au plus en dissolution dans l'eau résiduelle claire 200 kg. de chaux ; les eaux résiduelles d'une fabrique préparant par jour 1250 tonnes de soude sont donc nécessaires pour fournir la quantité de chaux précédente. Une usine qui fabrique par jour 250 tonnes ne donnerait au cours d'eau dans cet exemple qu'une teneur de 2 mgr. de CaO par litre. Toutefois, ce calcul ne s'applique qu'à l'eau résiduelle clarifiée. Si le schlamm tout entier est envoyé à la rivière, la quantité de chaux caustique devient alors considérable.

Nous ferons toutefois encore remarquer qu'en réalité la teneur en chaux caustique de l'eau de la rivière n'arrive pas toujours au chiffre qui vient d'être calculé, parce que d'autres circonstances font aussi sentir leur action. Toute eau de rivière contient en dissolution plus ou moins de bicarbonate de calcium, avec

[1] Je renvoie à ce sujet aux très intéressantes et très importantes expériences de Weigelt, dont les résultats sont mentionnés dans la plupart des ouvrages sur les eaux résiduelles. Voyez aussi Weigelt, *Vorschriften*, etc., Berlin, 1900. Verlag des deutschen Firchereivereins.

Digitized by Google

lequel la chaux caustique dissoute réagit immédiatement, d'après la formule :

$$Ca\begin{cases}CO^3H\\CO^3H\end{cases} + Ca\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = 2CaCO^3 + 2H^2O$$

et est ainsi rendue inoffensive. Comme dans l'eau de rivière, il y a fréquemment 50-100 mgr. de carbonate de calcium à l'état de bicarbonate, il faut dans ces cas une quantité relativement très grande de chaux caustique pour rendre l'eau alcaline. En outre, beaucoup d'eaux renferment de l'acide carbonique anhydre, qui neutralise également la chaux caustique.

Dans la réaction mentionnée plus haut, il se forme du carbonate de calcium insoluble qui trouble l'eau des rivières, mais cependant seulement si la dilution est faible. C'est à peine s'il peut en résulter quelque dommage, car si réellement il se dépose dans de petites rivières un peu de ce carbonate de calcium, il est entraîné au loin par la première crue qui vient à se produire, de sorte qu'un envasement du cours d'eau n'est pas à redouter. Cependant, on n'aime pas à voir trouble l'eau des rivières et dans certaines circonstances l'autorité exige que l'eau résiduelle ne soit envoyée à la rivière qu'après avoir été neutralisée, c'est-à-dire dépouillée de chaux caustique. En pareils cas, on fait passer des gaz de foyers ou des gaz de four à chaux dans l'eau résiduelle, afin de transformer en carbonate et de précipiter l'hydrate de chaux qu'elle renferme.

Cependant, en Allemagne, les fabriques de soude à l'ammoniaque avec une grande production ne sont guère autorisées à s'établir sur un petit cours d'eau et auprès des grandes rivières une précipitation préalable de la chaux caustique des eaux résiduelles n'est pas en tout cas nécessaire. Une clarification de l'eau est dans ce cas suffisante.

Les sels contenus dans les eaux résiduelles sont neutres, ils ne sont ni caustiques, ni acides, et ils ne peuvent, par conséquent, occasionner aucun dommage dans le cours d'eau ; c'est tout au plus si cela pourrait arriver si même ils étaient en quantité trop grande. Un dommage n'est possible que si une grande fabrique est établie sur un petit cours d'eau.

Digitized by Google

Les poissons peuvent facilement supporter plusieurs grammes par litre de chlorure de calcium, ainsi que de chlorure de sodium. Si l'on compte arbitrairement comme limite maxima 1 gr. de chlorure de calcium et 1 gr. de chlorure de sodium par litre [1], avec un cours d'eau qui, comme plus haut, charrie 2 millions 1/2 de m^3 d'eau en 24 heures, il faudrait de chaque sel 2500000 kg. = 2500 tonnes par 24 heures pour produire cette teneur. Cela correspondrait à une fabrique produisant par 24 heures, en nombre rond, 2400 tonnes de soude. Si l'eau de la rivière doit être employée en boissons, le nombre limite est beaucoup trop bas. Il n'a sur ce point été déterminé rien de positif ; on pourrait peut-être admettre 200 mgr. de chlorure de calcium et 500 mgr. de chlorure de sodium. Dans l'exemple choisi, les eaux résiduelles d'une fabrication de 480 tonnes de soude en 24 heures produiraient alors la teneur maxima en chlorure de calcium.

Utilisation du schlamm des eaux résiduelles. — Il est évident que ce qu'il y a de plus favorable pour une fabrique de soude à l'ammoniaque, c'est de pouvoir envoyer ses eaux résiduelles directement à la rivière *avec* le schlamm calcaire qu'elles renferment. Cependant, il ne doit y avoir que peu de fabriques dans cette situation, et, à vrai dire, il n'y a ordinairement que de petites fabriques qui soient établies sur de grands cours d'eau. La clarification des eaux résiduelles n'est pas par elle-même une opération difficile et coûteuse, mais le schlamm calcaire restant est extrêmement gênant. On a bien essayé de différentes manières à utiliser ce résidu calcaire, mais cela n'a réussi que dans quelques cas isolés. Suivant Aldendorf [2], on a, en Angleterre, employé le schlamm calcaire pour la fabrication du ciment. Jusqu'à présent je n'ai pas eu connaissance que cet exemple ait été suivi en Allemagne. Ce qu'il y a de certain, c'est que le déchet en question est tout à fait convenable pour cela ; mais

[1] Ces limites peuvent en réalité être beaucoup dépassées ; voyez l'ouvrage cité de Weigelt.

[2] *Chemiker-Zeitung*, 1891.

Digitized by Google

pour que le traitement soit avantageux, il sera nécessaire que la fabrique de ciment se trouve dans le voisinage de la fabrique de soude, car le déchet ne peut supporter que des frais de transport très minimes.

Le schlamm de distillation peut en tout cas être utilisé comme amendement pour les terres pauvres en chaux et lourdes ; toutefois, il est nécessaire qu'il soit préalablement dépouillé par lavage de la majeure partie du chlorure de calcium et du chlorure de sodium. A l'état lavé et desséché, il peut aussi être employé par les verreries.

Dans tous les cas, on n'a trouvé le plus souvent aucun emploi pour le résidu de la distillation, ce dont on s'aperçoit aux énormes tas qui se sont accumulés dans le voisinage des fabriques de soude à l'ammoniaque. Les plus heureuses sont les fabriques qui ont dans leur voisinage des carrières de pierre calcaire leur appartenant et qui peuvent alors utiliser le schlamm calcaire pour remplir les vides résultant de l'extraction de la pierre.

Utilisation des sels dissous dans les eaux résiduelles. — Les inconvénients inhérents à l'évacuation nécessaire des lessives finales dans les cours d'eau et cette circonstance que les sels que ces liquides renferment sont envoyés au dehors sans être utilisés ont suggéré aux inventeurs une quantité de procédés pour le traitement de ces résidus. Toutefois, jusqu'à présent, faisons-le remarquer dès maintenant, les résultats obtenus n'ont été que bien peu importants. On ne traite actuellement qu'une partie extrêmement minime des eaux résiduelles.

La plupart des méthodes proposées ont pour but la décomposition du chlorure de calcium, afin d'obtenir de l'oxyde de calcium et du chlore ou de l'acide chlorhydrique. Le premier doit alors rentrer dans la fabrication, tandis que le chlore et l'acide chlorhydrique doivent être utilisés d'une autre manière. Comme dans ce procédé le chlorure de calcium doit être extrait par évaporation, on retirerait aussi naturellement en même temps le chlorure de sodium. Il ne se perdrait alors aucune matière et on serait en possession d'un procédé de fabrication perfectionné

Digitized by Google

au plus haut degré. Il pourrait cependant, si l'on parvenait à résoudre le problème, se produire d'autres inconvénients. Les grandes fabriques de soude, avec la régénération continue de la chaux, auraient les plus grandes difficultés à se défaire de la chaux qu'elles préparent en vue de l'obtention de l'acide carbonique destiné à la précipitation du bicarbonate. En outre, il est impossible de trouver un emploi pour les masses aussi énormes de chlore et d'acide chlorhydrique que celles qui résulteraient du traitement de toutes les eaux résiduelles de la soude à l'ammoniaque

En tout cas, cela n'est applicable qu'aux conditions actuelles; une augmentation de la consommation d'acide chlorhydrique, de chlore et de préparations de chlore reste toujours possible, surtout si ces produits deviennent moins chers. Il est certain qu'il peut survenir une baisse de prix pour l'acide chlorhydrique et les préparations de chlore, si on parvient à fabriquer ces produits dans le procédé de la soude à l'ammoniaque. La préparation des substances en question doit donc aussi être beaucoup moins coûteuse que ce qui correspond aux prix actuellement en vigueur.

Pour pouvoir traiter le chlorure de calcium, il faut le ramener à l'état solide, ce à quoi on ne peut arriver avec le procédé ordinaire que par évaporation. L'évaporation est en elle-même une opération assez coûteuse, même si on récupère en même temps le chlorure de sodium, qui autrement est perdu, car ce dernier n'a généralement que peu de valeur. Comme on l'a dit précédemment, les lessives sont assez diluées; leur teneur s'élève à 10-12 p. 100 de sels par mètre cube.

L'évaporation se présente dans les conditions les plus favorables lorsque sur le lieu de fabrication le charbon est très bon marché et que le sel se tient à un prix relativement haut. Si une fabrique veut évaporer les lessives, elle doit tout d'abord travailler de façon à les obtenir aussi concentrées que possible. Ce ne sont pas cependant les frais d'évaporation principalement qui ont empêché jusqu'à présent le traitement du chlorure de calcium pour chlore ; le plus grand obstacle se trouve dans la

Digitized by Google

décomposition du chlorure de calcium. Considérée théoriquement et à en juger d'après les expériences de laboratoire, la décomposition devrait être facile ; les quantités de chaleur calculées ne sont pas si élevées qu'elles puissent faire renoncer à l'opération. Cependant, dans la pratique, la chose se montre très défavorable.

Traitement du chlorure de calcium des eaux résiduelles pour chlore ou acide chlorhydrique, d'après Solvay. — SOLVAY [1] a aussi, dans ce domaine, pris un grand nombre de brevets qui se rapportent les uns à la manière de procéder, les autres aux appareils construits pour cela. Les différents procédés ont pour base principale les équations suivantes :

I. $$CaCl^2 + SiO^2 + H^2O = CaSiO^3 + 2HCl$$

ou :

$$CaCl^2 + SiO^2 + O = CaSiO^3 + Cl^2.$$

II. $$CaCl^2 + MgSO^4 + H^2O = MgOCaSO^4 + 2HCl.$$

Dans ces deux procédés, il ne serait pas régénéré de chaux pour être réemployée dans la fabrication, mais on n'obtiendrait que de l'acide chlorhydrique ou du chlore.

D'autres procédés ont pour objet l'obtention de chaux, qui trouve ensuite emploi dans la distillation. On doit faire passer de la vapeur surchauffée ou de l'air sur ou à travers le chlorure de calcium fondu. Le résultat est exprimé par les équations suivantes :

III. $$CaCl^2 + H^2O = CaO + 2HCl.$$

IV. $$CaCl^2 + O = CaO + Cl^2.$$

Outre ces procédés, il a encore été proposé un grand nombre de modifications, dont aucune cependant n'a donné de bons résultats dans son application en grand.

On a constaté que le chlorure de calcium est beaucoup plus

[1] Voyez CARO, *Darstellung von Chlor und Salzsäure, unabhängig von der Leblanc-Sodaindustrie*. Berlin, 1893.

Digitized by Google

difficile à décomposer que le chlorure de magnésium ; le dédoublement du dernier sel exige aussi beaucoup moins de chaleur. C'est pour cela que l'on a essayé fréquemment de traiter cette dernière combinaison d'après l'une des équations précédentes. Le chlorure de magnésium peut être obtenu de différentes manières dans le procédé à l'ammoniaque ; le plus simple serait de substituer la magnésie à la chaux, lors de la distillation du chlorure d'ammonium. Si la magnésie est régénérée, ce procédé peut ne pas être très coûteux ; car, si la magnésie est plus chère que la chaux, on n'en emploie pas plus dans ce cas que cela n'est nécessaire pour couvrir la perte inévitable. Et cela pourrait être supporté par la fabrication.

L'obtention d'acide chlorhydrique et de chlore avec le chlorure de magnésium est un problème dont s'est occupé il y a déjà de longues années l'industrie des sels de potasse de Stassfurt. Dans le traitement des sels potassiques, il se produit de très grandes quantités de lessives qui contiennent beaucoup de chlorure de magnésium [1], et comme ces solutions envoyées dans des cours d'eau donnent lieu à de nombreuses plaintes, on songea à les soumettre à un traitement, afin de les utiliser. Cependant, ici également, on n'a pas eu jusqu'à présent un succès plus grand, bien qu'on ait dépensé beaucoup d'argent et de peine. En tout cas, le chlorure de magnésium revient aux usines de Stassfurt à un prix beaucoup plus bas qu'aux fabriques de soude à l'ammoniaque. Les essais effectués autrefois à Stassfurt, en vue de la préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique avec le chlorure de magnésium, n'ont pas été poussés jusqu'à la fabrication en grand, et on n'est pas non plus arrivé jusque-là dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque. Cependant, il a paru dans les

[1] D'après Kraut (*Der Stassfurter-Magdeburger Laugenkanal*, Darmstadt, 1888), les lessives finales des fabriques de chlorure de potassium de Stassfurt ont une composition très constante, elles contiennent dans 100 parties, outre 5,5 parties d'autres sels, 28 parties en nombre rond de chlorure de magnésium. Le chlorure de magnésium est naturellement beaucoup moins coûteux à extraire de ces dissolutions que des eaux résiduelles plus diluées du procédé à l'ammoniaque. A Stassfurt, environ 3000 tonnes de chlorure de magnésium sont envoyées chaque jour au dehors.

Digitized by Google

publications chimico-techniques différentes communications, d'après lesquelles le traitement du chlorure de magnésium aurait donné de bons résultats dans différentes usines ; toutefois, il ne s'agissait le plus souvent que d'expériences effectuées sur une grande échelle, mais non d'une fabrication réelle. Tel est, par exemple, le traitement du chlorure de magnésium d'après Péchiney, à Salindres (Gard) [1], et dans la fabrique de Sczcakowa, en Galicie.

Si réellement, comme on l'assure, le procédé est avantageux dans ces localités, on ne comprend pas pourquoi il ne s'est pas plus répandu. La chose doit certainement présenter encore quelques difficultés. Du reste, à Sczcakowa, on ne prépare que du chlorate de potasse avec le chlore obtenu. Ce sel est à un prix relativement haut, de sorte qu'avec la petite production de 400 kg. par jour l'opération peut être avantageuse.

Traitement du chlorure de calcium d'après Péchiney. — D'après le procédé de Péchiney (ou plus exactement de Weldon-Péchiney), le chlorure de calcium des eaux résiduelles de la soude à l'ammoniaque doit d'abord être transformé au moyen de magnésium et d'acide carbonique en carbonate de calcium et chlorure de magnésium. Ce dernier est ensuite isolé par évaporation et traité ensuite pour chlore. C'est un moyen de séparation du chlorure de magnésium si coûteux qu'il ne pourrait certainement pas en cas de guerre faire concurrence avec le traitement du chlorure de magnésium de Stassfurt.

Ne pouvant pas m'étendre ici plus longuement sur les différents procédés de préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, je renvoie aux ouvrages de Caro [2] et de Lunge [3]. Dans l'ouvrage de ce der-

[1] D'après Lunge (*loc. cit.*, p. 527), le procédé a été abandonné à Salindres.

[2] Caro, *Darstellung von Chlor und Salzsäure unabhängig vom Leblanc-Sodaprocess*. Berlin, 1893.

[3] Lunge, *Handbuch der Sodaindustrie*, 1896, t. III.

Digitized by Google

nier, cet objet est traité d'une façon remarquable [1]. Les calculs effectués par F. Fischer [2] relativement aux quantités de chaleur qui sont théoriquement nécessaires pour le procédé Weldon-Péchiney méritent d'attirer l'attention. Nous mentionnerons encore les travaux d'Eschellmann [3] et de Kosmann [4].

Indépendamment des méthodes indiquées pour la décomposition des chlorures par voie chimique pure, il a été proposé dans ces dernières années une quantité de procédés, qui sont basés sur la décomposition par la voie électro-chimique. On pourrait croire que, dans le cas où ces méthodes seraient appliquées avec succès, il ne serait pas obtenu de la soude seulement par la voie du procédé à l'ammoniaque et qu'il ne serait pas préparé du chlore seulement avec les eaux résiduelles, mais que l'on obtiendrait ensuite directement avec le chlorure de sodium de la soude et du chlore. Cependant, la préparation de la soude par le procédé électrolytique ne semble pas avoir eu jusqu'à présent un bien grand succès dans la pratique.

Dans ce qui précède, on ne s'est occupé que de l'utilisation du chlorure de calcium basée sur l'extraction du chlore, etc. Nous allons maintenant examiner s'il est possible d'utiliser directement ce sel. L'emploi du chlorure de calcium dans l'industrie, etc. n'a actuellement que peu d'importance. On s'en sert comme addition à l'encollage des ateliers de tissage et des filatures, et en solution il est employé pour remplir les compteurs de gaz et comme intermédiaire pour la transmission du froid. Je serais tenté de croire que le chlorure de calcium sera employé sur une échelle beaucoup plus grande que jusqu'à présent, lorsque son prix sera moins élevé. Le prix actuellement inscrit dans les catalogues est de 31,25-37,50 fr. pour de petites quantités ; il pourrait peut-être être réduit, pour de grandes quan-

[1] Voyez aussi Holbling, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, édit. française par L. Gautier, p. 61. Paris, Ch. Béranger.

[2] Wagner, Fischer et Gautier, *Traité de chimie industrielle*, 4e édition française, t. I, p. 715.

[3] *Chem. Industrie*, 1889, p. 20.

[4] *Veröffentlichungen der Vereins für Geswerbefleiss*, 1891, p. 25.

Digitized by Google

tités, à 8,75-10 fr. C'est cependant un prix encore relativement élevé ; s'il baissait beaucoup plus, ce qui en tout cas est possible, le chlorure de calcium pourrait très bien être employé, par exemple, pour la production directe du froid, emploi sur lequel j'ai déjà autrefois attiré l'attention [1].

Emploi du chlorure de calcium cristallisé pour la production du froid. — Cet emploi du chlorure de calcium repose sur ce fait que le sel cristallisé, c'est-à-dire la combinaison $CaCl^2.6aq.$, produit en se dissolvant dans l'eau un abaissement de température assez considérable. 250 parties de chlorure de calcium cristallisé, mélangées avec 100 parties d'eau, produisent d'après Rüdorff un abaissement de température de $+10^{\circ},8$ à $-12^{\circ},4$, la température descend par conséquent de $23^{\circ},2$. Ce phénomène peut très bien servir de base à l'emploi de chlorure de calcium dans les glacières, les seaux à rafraîchir, etc.

Si maintenant on compare le chlorure de calcium avec la glace relativement à son action, on constate que la glace produit un effet spécifiquement beaucoup plus grand. 1 kg. de glace absorbe en fondant 80 cal., tandis que 1 kg. de chlorure de calcium cristallisé en se dissolvant dans l'eau n'en absorbe que 23. D'après cela, on serait tenté de croire que le chlorure de calcium ne pourrait pas faire à la glace une concurrence redoutable, à moins qu'il ne soit vendu à très bas prix, par exemple 62 à 75 centimes les 100 kg. Cependant, une pareille comparaison directe ne saurait être admise ; le chlorure de calcium a une propriété, par laquelle son action moins énergique, en comparaison avec la glace, est dans nombre de cas entièrement compensée et dans certaines circonstances l'effet de la glace est même dépassé : c'est la propriété que possède ce sel de pouvoir être conservé même par les temps chauds. On peut le garder en vases clos pendant un temps quelconque, sans qu'il perde sa propriété de produire du froid ; on sait combien la glace se comporte mal sous ce rapport. Dans de bonnes glacières, la glace peut, il est

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1895, p. 1182.

Digitized by Google

vrai, se garder pendant un temps relativement long, mais dès qu'on doit la conserver en petites quantités, on en perd beaucoup. Il est certain que, de la glace qui est achetée en petites quantités, un tiers seulement et même moins, par un temps chaud, fait sentir son action. Les pertes se produisent avant l'emploi de la glace. Ici, les avantages du chlorure de calcium sont si grands qu'un prix plus élevé n'a pas du tout d'importance. Cela est applicable aux pays septentrionaux en été et aux pays chauds presque toujours. On peut, en effet, avoir à la maison dans le chlorure de calcium un agent de réfrigération susceptible de se garder sans dispositions particulières et qui cependant conserve toujours son action réfrigérante. On peut s'en servir dans les ménages, les restaurants, les abattoirs, etc. L'emploi pourra être d'autant plus important qu'il sera plus difficile de se procurer de la glace dans la localité. J'attire en outre l'attention sur l'usage du chlorure de calcium dans les voyages, sur mer principalement, dans les manœuvres et en cas de guerre.

Le refroidissement par le chlorure de calcium a encore sur le refroidissement au moyen de la glace un autre avantage, consistant en ce que, avec le premier on obtient un liquide très froid, dont la température peut être à un degré assez inférieur à zéro, tandis que la glace fondante ne donne que de l'eau à un peu plus que zéro. Avec une solution froide, on peut dans beaucoup de cas transmettre beaucoup mieux le froid qu'avec de la glace en morceaux. Dans des glacières, j'ai obtenu dans de nombreuses expériences un refroidissement beaucoup plus rapide qu'en me servant de glace. L'emploi d'une solution froide qui peut circuler dans des tubes ou en couches minces entre des parois planes, permet aussi de construire des appareils réfrigérants simples, qui ne pourraient pas servir pour la réfrigération au moyen de glace.

Enfin, je ferai encore remarquer que la solution de chlorure de calcium offre un grand avantage au point de vue hygiénique. Le chlorure de calcium est dans tous les cas toujours exempt de bactéries, des bacilles ne peuvent éventuellement y être intro-

Digitized by Google

duits que par l'eau de dissolution, mais ils ne tardent pas à périr dans la solution concentrée. La glace contient fréquemment une grande quantité de germes, comme l'ont démontré les recherches effectuées dans ces dernières années; et c'est pour cela que les hygiénistes les plus compétents conseillent de ne pas faire usage de glace contenant des germes. Mais en pareils cas un contrôle est très difficile.

A cela on pourrait opposer, comme Caro l'a fait, qu'il n'y a de nuisible à la santé que la glace qui est mise en contact avec les aliments ou les boissons, comme, par exemple, les morceaux de glace qui sont introduits dans les boissons, et dans ce cas le chlorure de calcium ne saurait remplacer la glace. Il suffirait avec de la glace suspecte de ne pas la mettre en contact avec des aliments ou de ne pas l'ingérer. Avec un refroidissement indirect, il n'y aurait par suite aucun danger. Mais il ne faut pas oublier que la glace employée pour ce refroidissement peut aussi être nuisible; en effet, l'eau provenant de la fusion de glace contenant des bactéries est projetée dans les habitations, où elle répand des germes de maladies. L'eau glacée contenue dans les seaux à refroidir peut être projetée directement sur les aliments qui se trouvent sur la table. En tout cas, les hygiénistes éminents, comme Pettenkofer, interdisent absolument l'introduction de glace contenant des germes dans les habitations humaines. En outre, Liebreich a proposé l'emploi de l'azotate d'ammonium pour la production du froid, précisément afin d'éviter le danger de la glace renfermant des germes. Mais, en tout cas, le chlorure de calcium est beaucoup moins cher que l'azotate d'ammonium et doit par suite être préféré à ce dernier.

Le chlorure de calcium dans les eaux résiduelles des fabriques de soude n'a par lui-même aucune valeur. Son extraction seule entraîne des frais, qui peuvent être déterminés numériquement. Avec un travail normal, les eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque contiennent par mètre cube en nombre rond 60 kg. de chlorure de sodium et 60 kg. de chlorure de cal-

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1895.

Digitized by Google

cium $CaCl^2$ = en nombre rond 120 kg. $CaCl^2 + 6H^2O$. Il y a donc par mètre cube en nombre rond 900 kg. d'eau à évaporer. Avec une vaporisation ordinaire, on peut compter que 1 kg. de charbon de qualité moyenne vaporise 7 kg. d'eau; 130 kg. de charbon seraient donc nécessaires pour 1 m³. De 1 m³ d'eau résiduelle on peut retirer, en tenant compte des pertes, 110 kg. de $CaCl^2 + 4\ H^2O$ et 55 kg. de NaCl.

Les frais de cette extraction s'établissent de la manière suivante :

Charbon pour la vaporisation, 130 kg. à 1 fr. 87 . .	=	2 fr. 43
» pour la force mécanique, 10 kg. à 1 fr. 87[1] .	=	0 18
Main-d'œuvre	=	0 37
Réparations	=	0 19
Intérêts et amortissement.	=	0 25
Total. . . .		3 fr. 42

En retranchant de cette somme la valeur du chlorure de sodium, on a le coût de l'extraction du chlorure de calcium seul. La valeur du chlorure de sodium varie; si ce dernier est estimé comme sel destiné à l'alimentation, on peut admettre 1 fr. 25-1 fr.90. Mais, dans ce cas, le prix de revient devrait également être compté un peu plus haut. Si l'on admet que le sel rentre dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, la valeur pour quelques usines, comme celles qui se trouvent dans le voisinage de Stassfurt, est très minime, soit 12,5 à 37,5 centimes; pour d'autres cependant elle est assez grande, comme, par exemple pour les usises rhénanes, qui doivent payer 1 fr. 625 environ par 100 kg. Ces données étant prises en considération, le prix de revient des 100 kg. de chlorure de calcium cristallisé oscillerait entre 1 fr. 90 et 2 fr. 75. Mais on peut certainement rendre la préparation moins coûteuse, en effectuant l'évaporation dans des appareils à vide comme ceux qui sont employés avec succès pour d'autres opérations analogues. Dans ce cas, on peut se contenter de la moitié environ de la quantité de charbon calculée

[1] Je compte le charbon à un prix moyen; la plupart des fabriques allemandes de soude à l'ammoniaque se le procurent à bien meilleur marché.

Digitized by Google

plus haut ; le prix de revient est alors 1 fr. 25-1 fr. 90 environ par 100 kg. D'après cela, il semble tout à fait possible que le chlorure de calcium puisse être vendu par petites quantités à un prix ne dépassant pas beaucoup 2 fr. 50 les 100 kg.[1]

Avec ce prix, il peut dans nombre de cas faire concurrence à la glace.

Les indications qui précèdent nous permettent de conclure que le chlorure de calcium peut être l'objet de très nombreuses applications comme agent de réfrigération, et que ce mode d'emploi ne pourra être réalisé que lorsque le prix de ce produit sera suffisamment bas. Il est aussi constant qu'il peut être livré à un prix suffisamment réduit. Je n'admets pas que le chlorure de calcium doive supplanter la glace, on ne peut s'attendre à cela, tant que le chlorure de calcium ne pourra pas être obtenu comme produit secondaire ; mais je pense qu'il peut prendre et qu'il prendra une place importante à côté de la glace.

Préparation de sulfate de calcium précipité avec les eaux résiduelles. — Dans une fabrique de soude à l'ammoniaque, autrefois dirigée par l'auteur, les eaux résiduelles ont été utilisées par lui de la façon suivante, qui toutefois ne peut pas être l'objet d'une application générale.[2] Les lessives chargées de chlorure de calcium sont traitées pour sulfate de calcium précipité (*annaline*, *pearl hardening*). Ce traitement était possible, parceque la fabrique de soude en question était associée avec une grande usine qui pouvait employer le sulfate de chaux précipité, de même que l'acide chlorhydrique dilué résultant de la préparation du sulfate. Il y avait ici un concours particulier de circonstances qui ne se rencontre pas partout. On trouve toujours des débouchés, et même par grandes quantités, pour le sulfate de calcium préci-

[1] La préparation devient beaucoup moins coûteuse, si dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque on travaille d'après le procédé que j'ai proposé ; on obtient alors une solution pure de chlorure de calcium à l'état concentré, de sorte que les frais d'évaporation d'une pareille solution seront très faibles, environ 62,5 centimes par 100 kg. de chlorure de calcium.

[2] *Chemiker-Zeitung*, 1890, t. 494 et 1892, p. 1836.

Digitized by Google

pité, parce qu'il est particulièrement convenable pour enduire le carton brut et il constitue aussi une excellente matière pour charger les papiers ; l'acide chlorhydrique dilué ne peut cependant trouver qu'un emploi très restreint et il ne peut pas supporter des frais de transport. Le sulfate de calcium est à un prix trop bas pour qu'il puisse couvrir seul les frais de l'opération.

Le procédé suivi pour le traitement est très simple.

La figure 123 représente le schéma du dispositif tout entier.

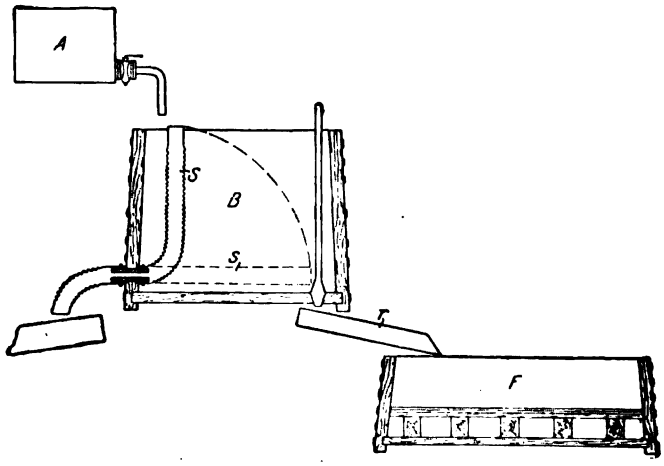


Fig. 123. — Appareil pour la préparation du sulfate de calcium précipité.

A est une caisse en bois doublé de plomb, qui reçoit la solution — acide sulfurique ou sulfate acide de sodium — employée pour la précipitation ; celle-ci est pratiquée dans la cuve en bois B. On remplit B jusqu'à une hauteur déterminée avec l'eau résiduelle contenant du chlorure de calcium et ensuite, en agitant, on fait couler de A une quantité mesurée de la solution. Lorsque le précipité formé s'est suffisamment déposé, on décante la solution claire le surnageant, ce que l'on peut toujours faire au bout de 2 ou 3 heures. Pour décanter des solutions qui surnagent un précipité, on emploie fréquemment dans l'industrie chimique un tube coudé. Comme ici j'avais affaire à des solutions acides, je ne pouvais me servir d'un pareil tube en métal. C'est pour cela

Digitized by Google

que j'ai remplacé ce tube par un tuyau souple en caoutchouc avec spirale dans l'épaisseur de ses parois, comme celui qui est figuré dans le dessin. L'orifice du tuyau S, peut à l'aide d'une tige de bois qui y est reliée, être fixé à un niveau quelconque dans la cuve B, ce qui permet de séparer facilement et complètement le liquide d'avec le précipité.

Sur le précipité qui reste dans la cuve B, on fait couler une nouvelle quantité de solution de chlorure de calcium et l'on précipite une deuxième fois ; on recommence ainsi encore une troisième fois et même une quatrième. Après avoir lavé les précipités réunis, en les brassant à plusieurs reprises avec de l'eau, on les fait tomber en enlevant le tampon *t*, d'abord dans la gouttière *r* et ensuite sur le filtre F, afin de les dépouiller de l'eau adhérente autant qu'il est possible, ce qui a lieu par égouttage spontané. J'avais d'abord employé pout cela un filtre à succion, mais qui ne s'est pas montré convenable. Plus le vide augmentait, plus le précipité se tassait sur le filtre, pendant que la solution claire s'accumulait au-dessus de lui, mais ne le traversait pas, phénomène qui en petit peut être fréquemment observé dans le laboratoire avec certains précipités.

Avec l'égouttage spontané, le précipité et le liquide se séparent très bien l'un de l'autre, seulement on doit seconder le processus en frappant à plusieurs reprises la masse solide avec des pelles plates en bois. De cette manière, on obtient l'annaline avec une teneur en humidité pas plus grande qu'avec une essoreuse ; cette teneur s'élève à 25 p. 100 environ. Par voie mécanique, on pourra peut-être réduire un peu la teneur en eau à l'aide d'une presse, autrement on doit procéder à la dessiccation par la chaleur.

Le sulfate de calcium préparé par précipitation se trouve dans un état finement cristallin, qui le rend particulièrement convenable pour un grand nombre d'usages. La grosseur des cristaux dépend un peu de la manière dont la précipitation a été effectuée. Si on laisse écouler doucement le précipitant dans la solution de chlorure de calcium, et si l'on ne brasse que très peu, le précipité produit est plus grossièrement cristallin ; avec

Digitized by Google

une forte agitation et un afflux rapide de l'acide, on obtient une masse plus fine. La concentration des solutions a aussi beaucoup d'influence sur la constitution physique du précipité; mais dans le traitement des eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque on n'a pas beaucoup de choix. Comme une évaporation ne serait pas rémunératrice, on doit employer ces liquides tels qu'ils sont.

A la place de l'acide sulfurique, on peut naturellement employer aussi des sulfates, pour la précipitation du sulfate de calcium. Si l'on a recours au sulfate de magnésium (kiésérite), on obtient dans la dissolution du chlorure de magnésium. Cette préparation du dernier sel ne me semble pas en tout cas moins coûteuse que la transformation du chlorure de calcium par l'acide carbonique et la magnésie. En employant du sulfate de sodium, il se produit une solution presque pure de chlorure de sodium, qui éventuellement peut rentrer directement dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Pour appliquer ce procédé, le sulfate de sodium devrait en tout cas être à un prix très bas.

Traitement du chlorure d'ammonium pour acide chlorhydrique ou chlore

Tandis que la plupart des procédés qui ont pour objet l'extraction d'acide chlorhydrique et de chlore dans le procédé à l'ammoniaque consistent à décomposer d'abord par la chaux ou la magnésie le chlorure d'ammonium et à préparer ensuite avec le chlorure de calcium ou le chlorure de magnésium obtenus du chlore et de l'acide chlorhydrique, d'autres ont pour but le traitement direct du chlorure d'ammonium pour ces dernières substances; tels sont les procédés proposés par Witt et L. Mond.

Procédé de Witt. — Witt a pris un brevet[1] pour la décomposition du chlorure d'ammonium par chauffage avec de l'acide phosphorique; on obtient ainsi de l'acide chlorhydrique. Lorsque

[1] Brevet allemand n° 34395, du 25 mai 1885.

Digitized by Google

tout l'acide chlorhydrique est expulsé, on élève la température. Le phosphate d'ammonium se dédouble alors en ammoniac, qui se dégage et rentre dans la fabrication, et en acide phosphorique, qui est employé pour une autre opération. Le procédé a dû être abandonné, notamment parce qu'il ne fut pas possible de trouver pour les vases nécessaires pour la décomposition une matière résistant à l'acide phosphorique en fusion[1]. La décomposition présentait peut-être aussi certaines difficultés, et il devait certainement avoir déjà distillé beaucoup d'ammoniac avec l'acide chlorhydrique.

Le procédé, s'il eût pu être mis en pratique, aurait été une des opérations les plus élégantes du procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Procédé de L. Mond. — Le procédé proposé par L. Mond pour la décomposition du chlorure d'ammonium des lessives de filtration du procédé à l'ammoniaque a fait beaucoup de bruit. Il est décrit dans différents brevets, par exemple, dans les brevets anglais nos 65, 66, 1049 et 3238 de l'année 1886, et dans les brevets allemands nos 40685 et 40686.

Quincke[2] a donné du procédé une description exacte, à laquelle j'emprunte les indications suivantes :

« Le procédé comprend cinq phases :

1. Préparation du chlorure d'ammonium par congélation avec les lessives de précipitation de la soude à l'ammoniaque.

2. Gazéification du chlorure d'ammonium dans des vases revêtus d'antimoine, en introduisant le sel dans du chlorure de zinc fondu.

3. Séparation du chlore des vapeurs de chlorure d'ammonium à 400-500°, au moyen de boules de magnésie contenant du kaolin, dans des vases en briques réfractaires, opération dans laquelle l'ammoniac se dégage.

4. Décomposition de la combinaison de chlore formée dans les

[1] Jurisch, *Polytechn. Journal*, t. CCLXVII, p. 424.

[2] *Chemische Industrie*, 1893 ; voy. aussi V. Hölbling, *Traité de la fabrication des matières de blanchiment*, édit. française, par L. Gautier, p. 74.

Digitized by Google

mêmes vases, au moyen d'un courant d'air chauffé à 800-1000°, décomposition de laquelle il résulte du chlore à 7-10 p. 100.

5. Refroidissement des boules de magnésie à 400°, au moyen d'air froid, après quoi on fait arriver de nouvelles vapeurs de chlorure d'ammonium.

Relativement à la première partie du procédé, la séparation par congélation du chlorure d'ammonium[1], on ne peut que dire, parce que les détails ne sont pas connus, que la température pour séparer tout le chlorure d'ammonium doit, dans tous les cas, être beaucoup au-dessous de 0° et que la pureté du chlorure d'ammonium sera encore altérée par du bicarbonate d'ammonium, du chlorure de sodium et du bicarbonate de sodium. Ces impuretés sont pour ainsi dire sans inconvénient pour l'emploi ultérieur du sel ammoniac ; la dessiccation n'offrira pas de difficultés particulières, parce que des traces d'humidité ne peuvent guère être nuisibles dans les deuxième et troisième phases du procédé.

L'opération de la vaporisation du chlorure d'ammonium a subi de nombreuses modifications : le mélange avec des oxydes, comme l'oxyde de nickel et l'oxyde de magnésium, l'introduction de gaz indifférentes, la production d'un vide devaient, d'après les différents brevets, supprimer le danger du surchauffage des parois des vases et produire une gazéification régulière, jusqu'à ce qu'on en vînt à l'introduction continue ou intermittente du chlorure d'ammonium dans du chlorure de zinc fondu, couvrant le fond touché par le feu du vase où a lieu la vaporisation. Mais des vases en fer ne résistèrent pas au sel ammoniac, ce qui donna l'idée de les revêtir avec une matière inattaquable ; on employa d'abord dans ce but le charbon, le plâtre, l'argile, le nickel, qui maintenant sont remplacés par l'antimoine ou un alliage d'antimoine.

De même que la partie supérieure des cornues, les conduits pour les vapeurs de chlorure d'ammonium doivent aussi naturellement être maintenus à 350° et être garnis également d'antimoine ou de briques.

[1] Voy. Chap. III, p. 204.

Digitized by Google

Les appareils principaux, dans lesquels maintenant pénètrent les vapeurs, sont remplis de boules de magnésie chauffées au rouge, composées de 100 parties de magnésie, 75 parties de kaolin et 6 parties de chaux non éteinte; avant d'être moulée, la masse est gâchée avec une solution de chlorure de calcium à 1,1 de densité. Ces boules forment maintenant la substance décomposante du procédé, depuis que l'on a tenté sans succès l'emploi des oxydes du nickel, du cobalt, du fer, du manganèse ou de sels à acides non volatils, comme les acides silicique, borique et tungstique. La matière décomposante doit toujours s'unir au chlore à basse température, et le céder à une haute température; pour que les vases dans lesquels elle se trouve ne puissent pas participer à la variation de température, Mond a aussi voulu employer différents cylindres horizontaux chauffés, établis les uns au-dessus des autres, et faire passer mécaniquement la matière de l'un dans l'autre. Maintenant, les boules de magnésie sont entassées sur une hauteur de 2 m. dans des cylindres en fer revêtus d'une maçonnerie en briques, dans laquelle se trouvent des couches intermédiaires de magnésie en forme d'anneaux concentriques, afin d'empêcher les déperditions de chaleur. Les gaz pénètrent toujours par en haut et sortent par en bas. L'installation est telle que les cornues peuvent être chauffées de l'extérieur au moyen de gaz de gazogène; mais, en général, elles semblent plutôt devoir être portées à la température nécessaire par chauffage intérieur au moyen de gaz chauffés dans des fours de Cowper.

La vapeur de chlorure d'ammonium est introduite à 350-550° et son chlore est absorbé, tandis que de l'ammoniac et de l'eau se dégagent; lorsqu'on a introduit une quantité suffisante de vapeurs de chlorure d'ammonium, on en arrête l'afflux et au moyen d'un gaz inerte chaud desséché avec de l'acide sulfurique (gaz de four à chaux, gaz de gazogène, gaz sortant des appareils à absorption dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque), on expulse le reste de l'ammoniac, que l'on emploie dans les appareils à soude ou que l'on condense d'une façon convenable. Vers la fin de l'opération, apparaît de l'acide chlorhydrique, qui est également condensé. Lorsqu'a cessé le dégagement de ce dernier, on intro-

Digitized by Google

duit de l'air chauffé à 800-1000° dans des fours de Cowper et desséché au moyen d'acide sulfurique ; cet air met en liberté le chlore absorbé par la magnésie et, se dégageant avec une teneur en chlore de 7 à 10 vol. p. 100, il vient donner naissance à du chlorure de chaux dans de grands appareils mécaniques avec plusieurs vis d'Archimède s'engrenant l'une dans l'autre et construits d'après le brevet de Langer[1].

Lorsque la teneur du gaz en chlore a beaucoup diminué, on le dirige, après l'avoir fait passer à travers un nouveau four de Cowper, dans un autre décomposeur, pour y mettre en liberté une nouvelle quantité de chlore ; dès que le dégagement de chlore cesse, on refroidit l'appareil à 400° avec de l'air froid et ensuite on y envoie de nouveau des vapeurs de chlorure d'ammonium. L'air ainsi réchauffé est chauffé plus fortement dans des fours de Cowper, afin de mettre encore du chlore en liberté dans d'autres décomposeurs.

Il est évident que ce procédé, avec les multiples transformations de gaz qu'il comporte, exige des ouvriers extrêmement attentifs et habiles, ainsi que de fréquents dosages de gaz et de nombreuses déterminations de température ; en outre, les changements de température dans les mêmes appareils, doivent toujours entraîner des pertes de chaleur et avec cela un accroissement de la consommation de combustible. Eschelmann[2], dans un travail approfondi sur les transformations du chlorure de magnésium, a fait surtout remarquer que l'apport de chaleur, à cause des calories à fournir, doit par lui-même être déjà considérable.

Les difficultés techniques de ce procédé compliqué, qui exige des cornues et des conduits toujours imperméables aux gaz à des températures de 350-1000°, sont naturellement très grandes : les frais d'établissement doivent être très élevés, des réparations doivent sans nul doute être fréquemment nécessaires.

Le chlorure de zinc, dans lequel le chlorure d'ammonium est

[1] Brevet allemand n° 39661, 1886, *Chemische Industrie*, 1885, p. 496.
[2] G. Eschellmann, *Chemische Industrie*, 1889, p. 9.

Digitized by Google

gazéifié, pourra servir assez longtemps ; les boules de magnésie devront probablement être fréquemment renouvelées ; on peut se demander si réellement elles absorbent tout le chlore du chlorure d'ammonium, si la formation de l'acide chlorhydrique peut être très restreinte et si, avant tout, le chlore est complètement exempt d'acide chlorhydrique ou s'il doit d'abord être lavé, mais ce sont des questions qui ne peuvent pas être résolues d'une façon positive sans la connaissance de la pratique de l'opération elle-même.

De même qu'on ne peut, par conséquent, faire à ce procédé que peu d'objections au point de vue chimique — et nous devons beaucoup admirer l'industriel qui a pu appliquer un procédé aussi compliqué — de même aussi on ne peut guère voir jusqu'à présent un danger pour les procédés de préparation du chlore actuellement usités, parce qu'il est à peine croyable que le nouveau procédé puisse couvrir des frais d'établissement et de fabrication ».

D'après d'autres communications, on préparerait par jour 6 tonnes de chlorure de chaux, dans la fabrique de Mond, à Winington, à l'aide du procédé qui vient d'être décrit.

Digitized by Google

CHAPITRE VIII

CALCUL DE LA CONSOMMATION DE FORCE DANS LES DIFFÉRENTES PHASES DU PROCÉDÉ A L'AMMONIAQUE, POUR UNE FABRICATION DE 10000 KG. DE SOUDE EN 24 HEURES.

On a besoin comme machines ou comme force :

I. *Four à chaux.* — Un monte-charge ou élévateur pour les pierres et le coke, pour lequel il faut compter environ 5 chev.

II. *Préparation de la saumure ammoniacale.* — Une pompe à saumure pour le rendement de 200 litres par minute. La quantité à transporter ne s'élève tout au plus qu'à 80 m³ par 24 heures, soit environ 60 litres par minute. Il est cependant quelquefois nécessaire de pomper une quantité supérieure à la moyenne calculée. La pompe exige au maximum 2 chev. environ.

Si, dans la fabrication de la soude, du sel doit être monté dans des vases établis à une certaine hauteur, il faut avoir recours pour cela à un élévateur, qui exige tout au plus 1 chev.

III. *Précipitation.* — *a*) Un compresseur pour le rendement de 8 m³ d'air aspiré par minute, pouvant produire un excès de pression de 1,5 atm. en nombre rond. Le compresseur a à aspirer les gaz du four à chaux et à les refouler dans les appareils de précipitation. L'air comprimé est employé en même temps pour actionner les monte-jus qui contiennent la lessive de filtration, et éventuellement aussi pour élever la saumure ammoniacale des monte-jus dans les absorbeurs.

On doit compter pour le compresseur 35 chev., mais qui ne sont pas toujours complètement consommés.

b) Un compresseur pour aspirer les gaz du four de calcination et les refouler dans les absorbeurs. Cet appareil doit comprimer

Digitized by Google

à 2 atm. en nombre rond 4 m³ d'air aspiré par minute, ce qui exige 15 chev. en nombre rond.

IV. *Filtration.* — Une pompe à vide pour la succion des filtres, pouvant aspirer 2 m³ d'air par minute. Cette pompe consomme en moyenne 4 chev.

V. *Four de calcination.* — La force nécessaire pour actionner l'agitateur d'un four de Thelen peut être évaluée à 6 chev. en moyenne. La force du compresseur qui aspire les gaz a déjà été indiquée à propos de la précipitation.

VI. *Distillation.* — Une pompe pour lait de chaux ; rendement : 200 litres par minute. La pompe doit avoir un rendement relativement grand, afin que le lait de chaux soit introduit rapidement. Pour cette pompe et pour un agitateur destiné au brassage du lait de chaux, il faut compter 3 chev.

VII. — Un moulin à boulets pour la monture de la soude = 6 chev.

VIII. — Une pompe à eau, qui puisse fournir par minute à 15 m. de hauteur 1 m³ d'eau = 10 chev. au maximum.

RÉCAPITULATION

I.	Four à chaux	= 5	chevaux
II.	Saumure ammoniacale.	= 3	»
III.	Précipitation	= 50	»
IV.	Filtration	= 4	»
V.	Four de calcination.	= 6	»
VI.	Distillation	= 3	»
VII.	Moulin à boulets	= 6	»
VIII.	Pompe à eau	= 10	»
IX.	Différents petits élévateurs pour le bicarbonate et la soude	= 1	»
	Total. . .	88	chevaux

Les pompes à air pour le four et l'appareil à calcination, ainsi que pour la filtration doivent être montées comme des compresseurs à vapeur ; de même, le four de Thelen est actionné au moyen d'une petite machine à vapeur particulière. Le reste de la force est fourni par une machine motrice à vapeur, à la transmission de laquelle se rattachent les différentes pompes,

Digitized by Google

les élévateurs et le moulin. Pour la perte par frottement de transmission, on peut compter en tout 12 chev., de sorte que la consommation totale de force s'élève en nombre rond à 100 chev. [1], dont 60 pour les différents moteurs et 40 pour la machine motrice.

Indications de Fassbender. — Fassbender (*loc. cit.*) donne, relativement aux machines et à la consommation de force, pour 10000 kg. de soude par 24 heures, les indications suivantes :

a) Un compresseur à acide carbonique pour le rendement de 11,86 m³ d'air aspiré par minute, pouvant produire un excès de pression de 2,5 atm. Ce travail exige 56,6 chev.

b) Une pompe à vide pour la distillation. Le piston doit parcourir par minute un espace de 11 m³, et pendant ce temps il doit régner dans le tuyau d'aspiration de la pompe une tension de 0,5 atm. abs.

La force nécessaire pour cela est égale à 18 chev.

c) Une pompe à vide pour la filtration. Le piston doit parcourir par minute un espace de 3,5 m³ ; la tension d'aspiration s'élève à 0,666 atm. abs., tandis que la tension de refoulement est égale à 1,2 atm. abs. Comme travail effectif à l'arbre, on compte 5 chev.

d) Une pompe à vide pour la calcination. Son rendement doit s'élever à 2,25 m³ d'air aspiré par minute. Dans le tube de refoulement, il règne une tension de 2,5 atm. d'excès de pression ; dans le tube d'aspiration, la tension est égale à 0,666 atm. abs. Comme travail effectif à l'arbre, on compte 10 chev.

e) Une pompe à saumure pour la fourniture de 60 litres de saumure par minute, pour laquelle il faut compter 0,5 chev.

f) Une pompe à eau pour le rendement de 600 litres par

[1] Dans un travail publié en 1894 (*Chemiker-Zeitung*, p. 1950), j'ai indiqué une force moindre. Cela s'explique par ce fait, que dans ce travail j'ai calculé théoriquement quel degré extrême de perfectionnement on peut atteindre dans le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque. Les chiffres se rapportent donc à une fabrique idéale, tandis que les indications précédentes sont des nombres fournis par la pratique réelle.

Digitized by Google

minute à monter avec une résistance de 28 m. Dans ce chiffre sont comptés les pressions d'aspiration et de refoulement, le frottement dans les tuyaux et la résistance des soupapes. La pompe doit exiger en nombre rond 6,5 chev.

g) Une machine pour le monte-charge à pierre calcaire, dont la consommation de force n'est pas indiquée. Cette machine doit consommer par heure 10 kg. de vapeur, ce qui équivaudrait à peu près à 1 chev.

h) Pour un élévateur à jet de vapeur et un barboteur, il faut en outre compter une consommation horaire de 160 kg. de vapeur.

i) Diverses machines. Pour actionner un moulin à moudre la soude, en outre pour une essoreuse, ainsi que pour surmonter le frottement de transmission, il faut compter 16 chev. effectifs. La machine motrice qui actionne le moulin et l'essoreuse a en outre à donner le mouvement à la pompe à vide de la filtration et de la calcination, ainsi qu'à la pompe à saumure. Pour cette machine, on doit compter 40 chev., y compris les 16 chev. dont il vient d'être question.

Fassbender [1] termine son travail par le résumé suivant :

« Maintenant que la consommation de vapeur et le rendement des différentes machines ont été déterminés, on peut établir le compte de la consommation totale de vapeur pour les machines et de la quantité de vapeur d'échappement disponible pour la distillation. Ce compte est effectué séparément pour les deux modes de distillation (soit avec vide, soit sans vide). (Voir tableau page 362) :

Les machines des postes 1 et 4, dans le travail avec vide, donnent ensemble leur vapeur d'échappement au premier système de distillation, elles fournissent par heure 991 kg. de cette vapeur d'échappement. Les deux machines des postes 2 et 3 pourvoient de même le deuxième système de distillation de 932 kg. de vapeur d'échappement par heure.

A propos de la distillation, on a dit qu'avec deux systèmes de

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893, p. 263.

Digitized by Google

chacun quatre chaudières distillatoires on a besoin par heure en été de 1860 kg. de vapeur d'échappement et en hiver de 1976 kg., c'est-à-dire de 930 kg. ou 988 kg. par système ; comme un système de distillation armé de cinq chaudières exige moins de vapeur, on prend, pour procéder avec une sécurité complète, la quantité de vapeur nécessaire en hiver pour le système à cinq chaudières égale à la quantité exigée en été pour le système à quatre chaudières, c'est-à-dire égale à 930 kg. par système et par heure, par conséquent réduite seulement de 58 kg. = 6 p. 100, en comparaison avec le système à quatre chaudières.

Postes	Désignation	Chevaux indiqués	Distillation			
			Avec vide		Sans vide	
			Consommation de vapeur des machines	Vapeur d'échappement des machines	Consommation de vapeur des machines	Vapeur d'échappement des machines
1	Compresseur à acide carbonique	56,6	1244 kg	853 kg	1538 kg	1096 kg
2	Pompe à vide de la distillation	18,0	500	322	—	—
3	Machine motrice	40,0	814	610	1013	783
4	Pompe à eau	6,4	192	138	236	171
5	Monte-charge pour les pierres, élévateur à lait de chaux et barboteur. . .	—	170	—	170	—
6	Condensatum dans les conduits de vapeur et perte d'eau aux générateurs : environ 8 p. 100. . . .	—	250	—	250	—
		121,0	3170 kg	1923 kg	3207 kg	2050 kg

C'est à cause de cela que pour le travail avec vide non seulement il y a toujours la quantité de vapeur nécessaire, mais qu'il reste toujours aux machines nos 1 et 4 un certain excès de vapeurs, qui peut être employé à maintenir chaude l'eau d'alimentation des générateurs. Si l'on envoie ce petit excès de vapeur à la distillation, on accélère un peu l'expulsion de l'am-

Digitized by Google

moniac, sans que du reste il en résulte un effet fâcheux ; en effet, dès que le mélange gazeux arrivant au réfrigérant est plus riche en vapeur d'eau, le coefficient de transmission calorifique des surfaces réfrigérantes s'accroît aussi, de sorte qu'une très faible partie seulement de la vapeur arrivant en plus abandonne le réfrigérant sans être condensée.

Dans la distillation sans vide, la lessive distillée coule sous une pression plus haute et par suite à une température plus élevée que dans le travail avec vide, et le calcul indique alors un surcroît de consommation par heure de 100 kg. au moins de vapeur de chauffage, c'est-à-dire une consommation totale de 1038 kg. par système pour l'hiver.

Le compresseur à acide carbonique peut avec sa vapeur d'échappement seule pourvoir un système et fournir encore de la vapeur pour d'autres usages, tandis que la machine motrice et la pompe à eau réunies ne peuvent qu'à peine couvrir la quantité dont a besoin le deuxième système. Abstraction faite de cette inégalité de l'alimentation de vapeur des deux systèmes, les générateurs à vapeur doivent aussi produire en plus une petite quantité de vapeur, environ 37 kg. par heure. L'établissement de l'installation est cependant plus simple et moins coûteux, parce que la pompe à vide de la distillation fait défaut, ce qui compense le léger surcroît de consommation de vapeur. Considérés simplement au point de vue de la consommation de vapeur et des frais d'établissement, les deux modes de travail sont sensiblement équivalents ; cependant, le travail avec vide est plus commode et il tend à restreindre les pertes d'ammoniac; il doit pour cette raison mériter la préférence.

Emploi d'une machine à vapeur centrale. — En employant une machine à vapeur centrale, on pourrait, dans le travail de la distillation avec vapeur d'échappement et vide, réaliser encore une petite économie de vapeur ; cependant, dans la pratique, ce mode de travail n'est jamais employé, à cause de la facilité avec laquelle il peut donner lieu à des perturbations ; la pompe à

Digitized by Google

acide carbonique est toujours pour le moins pourvue d'un cylindre à vapeur propre.

Travail de la distillation avec la vapeur directe des générateurs. — Si l'on renonce à l'emploi de la vapeur d'échappement, si par conséquent on effectue la distillation avec la vapeur directe des générateurs, on travaille presque toujours sans avoir recours au vide, parce qu'on peut facilement surmonter la résistance du liquide des appareils. Abstraction faite de l'installation d'une machine à vapeur centrale avec condensation, installation qui ne présente pas une sécurité suffisante pour le travail, la consommation totale de vapeur est beaucoup plus grande que lorsqu'on se sert de vapeur d'échappement. Malgré cela, il y a encore beaucoup de fabriques qui laissent la vapeur des machines s'échapper dans l'air et qui pratiquent la distillation avec la vapeur directe des générateurs ; cela est plus simple et permet aussi de travailler avec plus de sécurité, mais n'est pas aussi commode que l'emploi de la vapeur d'échappement avec vide.

Les machines à vapeur des postes 1, 3 et 4 du tableau (p. 362), par suite de la diminution des tensions d'échappement, reçoivent des charges plus faibles, et ces machines, avec les mêmes vitesses de piston, ont besoin maintenant en moyenne de presque exactement 20 kg. de vapeur par cheval indiqué et par heure.

Le poste 5 du tableau reste sans changement ; le poste 2, la pompe à vide, est supprimé ; il faut cependant maintenant tenir spécialement compte de la consommation de vapeur en hiver à la distillation. Cette consommation est fixée à 1860 kg., des poids égaux de vapeur d'échappement et de vapeur directe des générateurs sont donc, au point de vue de leur effet à la distillation, considérés comme équivalents. A ce sujet, il y aurait lieu de faire les remarques suivantes : la vapeur directe des générateurs peut mieux désagréger la lessive que la vapeur d'échappement, et elle seconde ainsi l'expulsion de l'ammoniac, comme un agitateur marchant rapidement en fouettant la lessive ; mais l'absence du vide fait que l'évacuation de la lessive distillée a lieu sous une haute pression et par suite à une haute tempéra-

Digitized by Google

ture, ce qui entraîne un surcroît de consommation de vapeur au moins égal à 100 kg. par heure. Mais on admet que ce surcroît de consommation de vapeur est compensé par le meilleur effet de la vapeur directe à la distillation.

La consommation de vapeur s'élève donc par heure :

I.	103 chevaux à 20 kg. de vapeur	2060 kg.
II.	Monte-charge pour les pierres à chaux, élévateur à lait de chaux et barboteur. . . .	170 »
III.	Consommation à la distillation en hiver. . .	1860 »
IV.	Condensatum dans les conduites de vapeur et perte d'eau aux générateurs, environ 8 p. 100.	350 »
		4440 kg.

Il est donc dépensé par heure dans ce mode de travail 4440 — 3170 = 1270 kg. de vapeur de plus que dans la distillation avec vapeur d'échappement et vide.

En transformant la pompe à acide carbonique et la machine motrice en machines à condensation, on pourrait diminuer un peu cette grande consommation de vapeur, mais alors on serait plus exposé à des perturbations dans le travail qu'avec l'emploi d'une pompe à vide pour la distillation et de la vapeur des machines, sans cependant pouvoir, en travaillant ainsi, économiser de la vapeur.

De ce qui précède, il résulte que le travail de la distillation avec la vapeur d'échappement et le vide mérite d'être le plus recommandé. »

Tout en me ralliant à cette opinion, je pense cependant que l'on doit produire un vide plus intense que celui dont parle Fassbender. Si, par exemple, on parvient à distiller à une pression de 0,4 atm. abs., et cela est possible dans des appareils convenablement disposés, la solution n'est chauffée qu'à 75° en nombre rond, et il en est de même des gaz ; en outre, les pertes par refroidissement et rayonnement sont moins grandes.

Un calcul, effectué d'une façon analogue à celui du Chapitre VI (p. 324), donne alors :

Digitized by Google

80000 litres de lessive de filtration à chauffer de 20° à 75° = 55 cal. par litre.	= 4400000 cal.
25000 litres de lait de chaux à chauffer de 50° à 75° = 25 cal. par litre	= 625000 »
4900 kg. d'ammoniac à expulser à l'état de gaz à 76° = 544 cal. par kg.	= 2665000 »
3900 kg. d'anhydride carbonique à expulser à l'état de gaz à 75° = 140 cal. par kg.	= 546000 »
400 m³ de surface à 200 cal. par heure donnent par 24 heures	= 1920000 »
5000 litres d'eau à évaporer à 630 cal.	= 2150000 »
Total. . .	13306000 cal.

Si l'on compte que 1 kg. de vapeur cède 5000 cal., il faudrait, pour fournir ces 13306000 cal., 26612 kg. de vapeur et, avec une vaporisation de 8 kg. par kg. de charbon, 3327 kg. de charbon seraient nécessaires, au lieu de 4250 kg. avec la distillation sous pression. De la quantité de charbon économisée, il faut cependant déduire celle du charbon qui est nécessaire pour actionner la pompe à vide.

Entre les nombres indiqués par moi et ceux de Fassbender, il y a une différence de 21 chev., que Fassbender consomme en plus, abstraction faite de ce qu'il n'a pas compté le monte-charge pour les pierres et le barboteur, tandis que dans mon calcul ce travail est compris dans les 100 chev. Cette différence s'explique par l'emploi par Fassbender d'une pompe à vide de 18 chev. pour la distillation, et en outre, comme on l'a déjà fait remarquer, de pareils calculs ne sont jamais concordants. Les machines employées, qui ne sont pas partout les mêmes, et le mode de travail donnent toujours lieu à certaines différences dans les résultats obtenus. La manière de travailler que j'ai prise pour base diffère de celle de Fassbender.

En outre, il ne faut pas oublier que la force réelle des machines ne peut jamais être exactement mesurée, parce que, entre autres raisons, la force est variable. De pareils calculs n'ont jamais qu'une valeur relative. La seule chose, sur laquelle on puisse être renseigné d'une façon réellement exacte, est la consommation de charbon. Dans la plupart des cas, la consommation de vapeur n'est pas elle-même exactement connue, car

Digitized by Google

l'installation des chaudières à vapeur n'est jamais assez exactement contrôlée pour qu'on connaisse la vaporisation réelle. On connaît au moins exactement la consommation de force des différentes machines. Les mesures fournies par l'indicateur ne donnent cependant qu'une image approximative et, comme on l'a déjà dit, la force nécessaire varie fréquemment, notamment avec les machines dont la vapeur d'échappement reçoit une contre-pression.

Digitized by Google

CHAPITRE IX

CONSOMMATION DE MATIÈRES PREMIÈRES ET PRIX DE REVIENT DE LA SOUDE A L'AMMONIAQUE

Les indications que l'on trouve dans les différentes publications relativement aux frais de fabrication de la soude à l'ammoniaque sont très différentes les unes des autres. Il ne faut même pas s'attendre à autre chose et cela s'explique facilement. Cela tient en partie à ce que ces indications proviennent de différentes époques. Il n'est par suite que tout naturel que les indications récentes, en conséquence des progrès accomplis, donnent des chiffres plus favorables. En outre, l'importance de la fabrication, la méthode de travail et la qualité des matières employées ont évidemment une grande importance.

Si l'on veut avoir une image nette, on doit, lors de la comparaison des différents frais, ne pas seulement considérer les sommes qui en résultent, mais on doit aussi comparer entre eux isolément la consommation de matières premières, la force active et l'amortissement. De même, on doit aussi tenir compte de la qualité et du prix des matières. Dans deux fabriques travaillant exactement de la même manière, en employant les mêmes quantités de matières et de force active, le prix de revient sera différent, si le coût des matières et celui des salaires sont différents. A une fabrique travaillant bien, mais dans une situation défavorable, la soude coûte plus qu'à une usine médiocrement installée, qui peut se procurer les matières premières à un prix peu élevé. Cela est si évident qu'il n'est pour ainsi dire pas besoin d'en parler, mais il arrive fréquemment qu'on n'y fait précisément pas attention.

Les prix des matières premières et des matières accessoires

Digitized by Google

sont de la plus grande importance relativement aux profits que peut donner une fabrique. Une fabrique défavorablement placée, qui doit encore payer des prix de transport élevés pour ses matières premières, ne peut plus prospérer dans les conditions actuelles. Sans doute, les prix pour la soude se sont fortement relevés depuis la création du cartel de la soude en 1890, mais dans la lutte résultant de la concurrence qui a précédé cette création la plupart des fabriques défavorablement situées ont succombé. Il existe bien encore des fabriques de soude à l'ammoniaque qui n'ont pas mis à profit les progrès réalisés, ou qui se trouvent dans une situation défavorable; cependant, ces fabriques trouvent un appui dans d'autres produits, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, le sulfate, etc., desquels elles retirent de bons profits.

D'importants perfectionnements du procédé se sont naturellement produits depuis l'introduction dans l'industrie de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Dans les premiers temps de cette fabrication, c'est-à-dire vers 1870, la soude était encore à un prix élevé, puisqu'elle se vendait 31,25-37,50 fr. les 100 kg., de sorte que, même avec un travail relativement mauvais, c'est-à-dire avec une grande consommation de matières premières, on pouvait encore retirer des profits. Jusque vers 1880, les prix restèrent encore assez bons, ils s'élevaient alors à 16,25-20 fr. les 100 kg. Cependant, à partir de cette époque, la concurrence des fabriques de Solvay commença à se faire très fortement sentir et cela dans plusieurs pays. Cela eut pour conséquence une forte baisse de prix, de sorte qu'un grand nombre de fabriques durent éprouver des pertes, tandis que d'autres succombèrent tout à fait. Les prix descendirent peu à peu à 13,75 fr. en 1884-1885 [1] et même jusqu'à 7,50 fr. en 1886-1888. Cette baisse de prix amena tout naturellement les usines qui ne succombèrent pas à chercher à travailler aussi économiquement que possible et, par suite, à perfectionner leurs méthodes de fabrication.

[1] Ici, il s'agit toujours du prix pour de grandes livraisons. Pour des livraisons moins importantes, les prix seraient plus élevés.

Digitized by Google

C'est ainsi que la fabrication de la soude à l'ammoniaque est arrivée à occuper généralement une place importante dans l'industrie chimique. En tout cas, jusque vers 1880, SOLVAY occupa le premier rang au point de vue de la perfection du travail, mais plus tard plusieurs fabriques sont arrivées à des résultats au moins aussi bons. Comme on l'a déjà dit dans le premier chapitre, SOLVAY a cependant surpassé la plupart des autres fabriques, parce que les siennes sont établies dans des conditions favorables peu communes, relativement aux matières premières et aux débouchés. Sous ce rapport, il n'y a en Allemagne aucune autre fabrique qui puisse être comparée à celles de SOLVAY.

Anciennes indications. — Aux plus anciennes indications relatives au prix de revient de la soude à l'ammoniaque appartiennent celles de SCHLÖSING et ROLLAND, qui, dans leur fabrique de Puteaux, auraient consommé pour 100 kg. de soude à 99 p. 100 [1] :

167 kg. NaCl = 180 kg. de sel brut ou 557 litres de saumure saturée ;
68,5 kg. CaO = 122 kg. de pierre calcaire = 135 kg. avec 10 p. 100 d'eau ;
32 kg. AzH^3 avec perte de 1 kg. ;
128,3 kg. de houille pour les appareils distillatoires et les machines à vapeur ;
72 kg. de coke pour le four à chaux et l'appareil de chauffage du bicarbonate de soude.

Il faut ajouter en outre pour la main-d'œuvre 1,40 fr. et pour les frais généraux (y compris l'impôt) de 8,70 à 9,67 fr., suivant l'importance de la production. Ces prix de revient, d'après une estimation de SCHEURER-KESTNER [2], correspondraient, pour 100 kg. de soude, à une somme totale de 21 fr., en employant du sel raffiné, et de 20 fr., si l'on se sert d'eau salée. Comme dans ce temps (1855), la soude coûtait en France 65-75 fr., la fabrique de SCHLÖSING et ROLLAND aurait dû donner de beaux bénéfices, malgré l'impôt sur le sel, qui s'élevait à 18 fr. par

[1] L. MOND, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1885, t. IV, p. 527. — LUNGE, *loc. cit.*, p. 8.
[2] *Bulletin de la Soc. chimique*, 1886, t. XLV, p. 307.

Digitized by Google

100 kg. de soude. Cependant, la fabrique fut fermée en 1858, par suite de « difficultés fiscales » qui, d'après MOND [1], ne furent pas la véritable cause de la cessation du travail de cette usine.

Prix de revient d'après Solvay. — LUNGE [2] a publié différentes communications sur le prix de revient de la soude à l'ammoniaque ; ainsi, d'après lui, les nombres suivants sont indiqués par SOLVAY pour une production annuelle de 3000 tonnes :

1942 kg. de sel gemme à 21 fr. la tonne	= 40,78 fr.
87,5 kg. de sulf. d'ammonium à 35 fr. la tonne . .	= 30,60 »
2155 kg. de pierre calcaire à 2,50 fr. la tonne . .	= 5,39 »
1698 kg. de houille à 23 fr. la tonne.	= 39,05 »
258 kg. de coke à 40 fr. la tonne	= 10,32 »
Main-d'œuvre	= 15,00 »
Réparations.	= 11,00 »
Frais généraux et amortissement.	= 15,00 »
Emballage dans des tonneaux.	= 13,42 »
	180,56 fr.
Droit de licence pour le brevet.	30,00 »
	210,56 fr.

Abstraction faite du sel, cette consommation est beaucoup plus élevée qu'aujourd'hui ; la perte en ammoniac et la consommation de combustible notamment sont très grandes. En outre, ce calcul, comme le dit LUNGE, était probablement encore trop favorable. Mais cela ne ferait pas grand chose. Avec des prix plus élevés de 10 p. 100 seulement, la fabrication aurait cependant encore été rémunératrice. Le prix de la soude était dans ce temps de 30 fr. environ.

Indications d'Honigmann. — Relativement à HONIGMANN, LUNGE donne les renseignements suivants [3] :

« D'après d'anciennes indications d'HONIGMANN, le capital

[1] *Chem. Industrie*, 1886, p. 10.
[2] *Loc. cit.*, p. 121.
[3] LUNGE, *loc. cit.*, p. 122.

Digitized by Google

d'établissement d'une fabrique fournissant par jour cinq tonnes de soude calcinée à 90 p. 100 s'élèverait à 112500 fr. ; pour 100 kg. de soude il faudrait : *a*) d'après ses anciennes indications pour de la soude à 90 p. 100, *b*) d'après des indications ultérieures pour de la soude à 95 p. 100, dans les deux cas au maximum, *c*) comme moyenne réelle pour de la soude à 98 p. 100, *d*) et *e*) d'après Kopp [1], et *f*) d'après des indications recueillies directement d'Honigmann en avril 1878 :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	
Sel gemme	200	190	175	180	200	250	kg.
Houille	200	175	150	129	250	250	»
Coke	—	—	—	72	50	45	»
Calcaire	150	140	130	135	100	140	»
Acide sulfurique à 50° B.	10	8	6	—	10	—	»
Sel ammoniac	5	4	3	3,5	4-4,5	5	»
Ouvriers	—	20	—	—	—	—	

Les ouvriers se répartissent comme il suit : un ouvrier le jour et un la nuit à l'appareil, autant aux machines, autant aux chaudières à vapeur, deux le jour et deux la nuit aux essoreuses, autant à deux fours de calcination, trois le jour et un la nuit au four à chaux, un le jour pour l'extinction de la chaux. En tout onze ouvriers le jour et huit la nuit. En outre, un entrepreneur avec neuf ouvriers pourvoit au transport des matières premières et des produits fabriqués.

Le dispositif des chaudières à vapeur pour la production de cinq tonnes par jour a 180 m² de surface de chauffe. La régénération de l'ammoniac est effectuée au moyen de la vapeur d'échappement des machines. »

Différents autres calculs. — On ignore si ces nombres ont dans ce temps été réellement atteints, car il n'a été publié à ce sujet aucune indication satisfaisante. D'après les renseignements que j'ai pu recueillir, les nombres suivants ont été obtenus dans des fabriques qui avaient d'abord été installées d'après le pro-

[1] Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, t. IV, p. 1562.

Digitized by Google

cédé d'Honigmann, mais qui plus tard ont reçu une autre disposition :

Pour 100 kg. de soude :

Sel.	220-250 kg.
Houille	220-250 »
Coke	35-50 »
Calcaire	180-220 »
Sulfate d'ammonium. . .	6-8 »
Acide sulfurique. . . .	6 environ »
Réparations	100-150 centimes
Main-d'œuvre	187,50-225 »

Ces nombres auraient été obtenus vers 1880. Le prix des matières premières étant peu élevé, une fabrique, avec la consommation maxima précédente, et étant donné le prix de la soude dans ce temps, pouvait peut-être à cette époque juste se soutenir. Cependant, ces usines d'alors doivent avoir éprouvé des pertes, parce qu'elles devaient payer très cher soit le charbon, soit le calcaire et le sel.

Les fabriques nouvellement établies ont d'abord sans exception mal travaillé [1] ; par suite de cela, elles durent recevoir d'autres dispositions, et cela à plusieurs reprises. Dans la plupart des fabriques allemandes, il a été effectué des remaniements très coûteux, de sorte que l'installation tout entière fut de ce fait chargée outre mesure, alors même que l'on était parvenu à mettre la fabrication en bonne marche. Ces usines avaient à compter avec des frais d'amortissement et des intérêts disproportionnellement grands, parce que, par suite des remaniements répétés, l'installation tout entière finissait par revenir à un prix deux ou trois fois plus élevé que celui qu'elle aurait dû réellement coûter. La nécessité de remaniements aussi fréquents s'explique par les raisons suivantes.

Dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, toutes les phases du travail sont intimement reliées entre elles, de sorte

[1] Cela est aussi applicable à la première fabrique de Solvay. Les usines qu'il établit, après que son procédé eût été complètement perfectionné, travaillèrent bien naturellement dès le début.

Digitized by Google

que si dans l'une il se produit un arrêt, tout le travail est immédiatement suspendu, si l'on n'a pas à sa disposition de très grands réservoirs Si, dans une nouvelle installation, par exemple, la distillation ne pouvait pas fonctionner, on ne pouvait pas constater si les appareils de précipitation travaillaient convenablement, parce qu'on ne pouvait pas préparer une lessive suffisamment ammoniacale pour effectuer régulièrement le travail de la précipitation. Maintenant, après avoir modifié les appareils distillatoires, on trouva d'abord que la précipitation ne marchait pas convenablement, et dès lors il n'était plus possible de vérifier complètement la distillation, parce que la précipitation ne fournissait pas suffisamment de lessives. Il arriva alors qu'après modification des appareils de précipitation, des défectuosités se montrèrent dans les appareils distillatoires, ce qui força à y apporter de nouveaux changements. Il survint alors encore d'autres difficultés dans la préparation de la saumure ammoniacale, la filtration et les fours de calcination. Ainsi s'explique pourquoi des fabriques ne sont arrivées à travailler convenablement qu'au bout de longues années.

Pour celui qui connaît par la pratique la fabrication dans toutes ses parties, il est naturellement facile de reconnaître immédiatement toutes les défectuosités d'une installation et d'y apporter par *un seul* remaniement toutes les améliorations nécessaires. Les constructeurs de plusieurs des nouvelles usines établies il y a environ trente ans ne connaissaient pas cependant la pratique de la fabrication de la soude à l'ammoniaque sur une grande échelle et eurent par suite tout d'abord de très mauvais résultats. C'est, dans tous les cas, un des problèmes les plus difficiles que de mettre en travail pratique une fabrication que l'on ne connaît que théoriquement, surtout lorsqu'il s'agit d'une fabrication aussi difficile que celle de la soude à l'ammoniaque, ce que l'auteur a appris à connaître par sa propre expérience.

Les difficultés de la fabrication provenaient en majeure partie de la défectuosité des appareils et ne pouvaient par suite, à proprement parler, être surmontées que par l'expérimentation en

Digitized by Google

grand. Mais j'ai dit dans le Chapitre IV que la partie chimique est aussi fréquemment négligée.

Lorsque les fabriques eurent réussi, après avoir surmonté les difficultés mécaniques, à mettre leur travail en bonne marche, on se donna plus au perfectionnement de la fabrication elle-même, afin d'économiser des matières premières. Vers 1885, on pouvait compter pour une fabrique travaillant tant soit peu bien les nombres suivants :

Pour 100 kg. de soude :

Sel	200 kg.
Calcaire	180 »
Houille et coke . . .	160 »
Sulfate d'ammonium. .	4 »

Cette consommation doit toujours être considérée comme encore élevée, notamment pour ce qui concerne la houille et le sulfate d'ammonium. Il y avait aussi dans ce temps des fabriques qui déjà se contentaient de 120 kg. de houille et de coke ; et depuis on est encore allé plus loin.

Comparaison des nombres fournis par la pratique avec les nombres calculés. — J'ai publié en 1894 [1] des calculs concernant la limite de la consommation de matières premières. J'ai calculé les nombres en ajoutant aux valeurs obtenues théoriquement les quantités qui, avec les meilleurs appareils et le contrôle le plus rigoureux, doivent être considérées comme pertes. Je donne dans ce qui suit ces résultats, en regard de ceux qui ont été obtenus dans la pratique, afin que l'on puisse les comparer entre eux.

			Calcul	Pratique
Kg. de coke	pour 100 kg	de calcaire.	6,5	8
» de calcaire	»	de soude .	120	170
» de chaux	»	»	60	85
» de sel	»	»	170	180
» de houille.	»	»	50	90
» de sulfate d'ammonium. .	»	»	0,75	0,75
M³ de gaz de four à chaux. .	»	»	90	140
» de saumure ammoniacale .	»	»	0,62	0,82
» d'eaux résiduelles s'écoulant de la distillation . . .			1,20	1,70
Chevaux			0,7	1

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1894, p. 1951.

Digitized by Google

Relativement aux nombres tirés de la pratique, il est à remarquer que ce sont les meilleurs résultats qui soient parvenus à ma connaissance. Cependant, il n'arrivera pas qu'ils soient *tous ensemble* atteints dans *une* usine ; on trouvera toujours que dans une seule et même fabrique, des différents dispositifs, les uns travaillent bien, les autres mal.

Un calcul basé sur les nombres précédents donne, en admettant des prix moyens, les résultats suivants :

Pour 100 kg. de soude à 98-100 p. 100, il faut :

Résultats calculés

Sel . .	170 kg.	à 0,50 fr.	les 100 kg.	. . . . .	0,85 fr.
Calcaire .	120 »	0,25	»	. . . . .	0,30 »
Coke . .	8 »	2,25	»	. . . . .	0,18 »
Houille .	50 »	1,63	»	. . . . .	0,82 »
Sulfate d'ammonium 3/4 de kg. à 27,50 fr. les 100 kg.					0,20 »
Main-d'œuvre et surveillance					0,88 »
Réparations					0,50 »
Divers.					0,38 »
Amortissement					0,75 »
Frais d'administration					0,63 »
Emballage [1]					0,18 »
					5,67 fr.

Pratique

Sel . .	180 kg.	à 0,50 fr.	les 100 kg.	. . . . .	0,90 fr.
Calcaire .	170 »	0,25	»	. . . . .	0,43 »
Coke . .	14 »	2,25	»	. . . . .	0,32 »
Houille .	90 »	1,63	»	. . . . .	1,47 »
Sulfate d'ammonium 3/4 de kg. à 27,50 fr. les 100 kg.					0,20 »
Main d'œuvre et surveillance					1,00 »
Réparations					0,50 »
Divers.					0,38 »
Amortissement					1,12 »
Frais d'administration					0,63 »
Emballage					0,18 »
					7,13 fr.

Il ne peut donc pas, en tout cas, être économisé beaucoup plus de matières premières, car certainement on n'atteindra

[1] Il n'est compté ici que l'usure des sacs.

Digitized by Google

jamais les quantités minima calculées théoriquement, desquelles on se rapproche déjà suffisamment.

Influence des prix des matières premières et des matières accessoires. — Comme on l'a déjà fait remarquer dans le chapitre I, les prix des matières premières et des matières accessoires exercent la plus grande influence sur les bénéfices que peut donner la fabrication. Une fabrique qui se contente des quantités minima calculées plus haut ne pourrait cependant, les matières premières étant à un prix élevé, que difficilement lutter avec une fabrique travaillant relativement mal, mais qui peut se procurer ses matières premières à bas prix ; c'est ce que montrent les calculs suivants :

a. *Calcul en employant des quantités minima, les prix des matières étant élevés.*

Sel . .	170 kg.	à 1,50 fr.	les 100 kg.	2,55 fr.
Calcaire .	120 »	0,625	»	0,75 »
Coke . .	8 »	1,875	»	0,15 »
Houille .	50 »	1,50	»	0,76 »
Sulfate d'ammonium	3/4 de kg.	à 27,50 fr.	les 100 kg.	0,20 »
Main-d'œuvre, réparations, frais généraux				3,69 »
				8,09 fr.

b. *Calcul en employant de grandes quantités de matières à des prix peu élevés.*

Sel . .	250 kg.	à 0,125 fr.	les 100 kg.	0,31 fr.
Calcaire .	220 »	0,15	»	0,33 »
Coke . .	25 »	1,875	»	0,47 »
Lignite .	600 »	0,275	»	1,65 »
Sulfate d'ammonium	3 kg.	à 27,50 fr.	les 100 kg. .	0,82 »
Main-d'œuvre, réparations, etc., comme plus haut . .				3,69 »
				7,27 fr.

Les prix mentionnés dans les deux calculs sont ceux qui étaient réellement en vigueur ou qui le sont encore dans les différents centres de production. Les prix du calcul *a* sont ceux du bas Rhin, tandis que les prix de *b* se rapportent à la région de Stassfurt, d'où l'on retire à la fois, du sel, du calcaire et de

Digitized by Google

la houille. Ces calculs montrent de la façon la plus nette combien était judicieusement placée à Bernburg l'usine de Solvay, en comparaison des premières fabriques allemandes de soude à l'ammoniaque construites dans les pays rhénans et en Westphalie. En tout cas, si le travail avait été tel qu'il est admis plus haut, les fabriques allemandes auraient pu mieux lutter contre Solvay. Mais c'est tout le contraire qui existait dans ce temps. Solvay se contentait, avec des prix peu élevés, d'une quantité de matières relativement petite, tandis que les usines qui étaient forcées de travailler avec des matières chères en consommaient des quantités relativement grandes.

La connaissance du prix de revient réel d'une usine isolée ne donne pas une image de la situation générale actuelle. Des usines travaillant bien ont approximativement les prix de revient suivants [1] :

a. *Westphalie*

Sel . .	200 kg.	à 1,50 fr.	les 100 kg.	3,00 fr.
Calcaire .	170 »	0,625	»	1,06 »
Coke . .	16 »	1,50	»	0,24 »
Houille .	90 »	0,875	»	0,78 »
Sulfate d'ammonium	1 kg.	à 25 fr.	les 100 kg. . .	0,25 »
Main-d'œuvre et surveillance				1,00 »
Réparations				0,50 »
Divers.				0,37 »
Amortissement et intérêts				1,12 »
Frais d'administration				0,62 »
Emballage, sacs, à compter pour l'usure				0,18 »
				9,13 fr.

b. *Prix dans la région de Stassfurt*

Sel . .	200 kg.	à 0,50 fr.	les 100 kg.	1,00 fr.
Calcaire .	170 »	0,37	»	0,64 »
Coke . .	16 »	4,50	»	0,36 »
Lignite .	270 »	0,37	»	1,00 »
Sulfate d'ammonium	1 kg.	à 25 fr.	les 100 kg. .	0,25 »
Main-d'œuvre et surveillance				1,00 »
Réparations				0,50 »
Divers.				0,38 »
Amortissement et intérêts				1,13 »
Frais d'administration				0,63 »
Emballage comme plus haut				0,18 »
				7,07 fr.

[1] Il est à remarquer à propos de ces calculs que les chiffres relatifs à l'admi-

Digitized by Google

Les deux calculs sont applicables au cas où toutes les matières sont achetées. Si une fabrique a en sa possession une carrière de calcaire et un trou de soude pour l'extraction de l'eau salée, les prix du calcaire et du sel descendent à environ 12,5 centimes les 100 kg. Le prix de revient calculé pour 100 kg. de soude diminue alors considérablement. Ces conditions sont tout à fait analogues en Autriche, en France et en Angleterre. Dans tous ces pays, les prix de revient de la soude s'élèveront à 5,625-6,875 fr. dans les fabriques travaillant bien et bien situées. Les différences dépendent surtout de la grandeur de la fabrique et de l'importance de l'amortissement. Si une usine a complètement amorti son capital d'établissement, il est possible que le prix de revient soit encore plus bas qu'il n'a été indiqué précédemment, que par conséquent il ne soit que peu supérieur à 5 fr.

Situation de l'industrie de la soude à l'ammoniaque

La situation de l'industrie de la soude à l'ammoniaque est aujourd'hui particulièrement bonne. Il peut sans doute y avoir quelques petites fabriques, dont les bénéfices laissent à désirer, mais en tout cas la grande majorité des usines réalise d'importants profits. Cela est dû à la création du cartel de la soude, qui maintient les prix à un niveau relativement élevé. On a déjà dit précédemment que les prix, par suite de la lutte résultant de la concurrence, furent fortement déprimés dans les années 1880 et suivantes. La soude anglaise était vendue dans ce temps 10-11,25 fr. les 100 kg., rendus aux ports de mer allemands, et droits de douane acquittés, ce qui correspond au prix de 6,25-7,50 fr., la marchandise prise dans la fabrique anglaise. En Allemagne, on achetait, par grandes livraisons, prises en fabrique, 7,50 fr. les 100 kg., dans quelques cas même encore meil-

nistration, à l'amortissement et aux réparations varient beaucoup avec les différentes usines.

Digitized by Google

leur marché [1]. En tout cas, de nombreuses usines travaillant dans des conditions relativement défavorables — des fabriques de soude à l'ammoniaque, ainsi que des fabriques de soude Leblanc — se sont fermées dans ce temps, elles ne se soutenaient plus que par leurs autres produits, comme le sulfate, les acides minéraux, le chlorure de chaux, etc. La lutte résultant de la concurrence était principalement due à l'accroissement colossal des fabriques que la société Solvay avait créées dans les différents pays.

Cartel de la soude. — Les efforts tentés pour la formation d'un cartel vers 1885 n'aboutirent d'abord à aucun résultat. Cet insuccès était dû principalement aux exigences de Solvay, qui voulait pour lui seul, par exemple, pour l'Allemagne, la moitié de la production totale. En 1887 [2], une partie des fabriques allemandes [3] conclut une convention avec les usines de Solvay, et, en 1891, lorsque les autres usines allemandes eurent aussi cédé, le syndicat allemand fut créé [4]. A peu près dans le même temps, des conventions furent aussi conclues en Autriche [5], en France et en Belgique. La plus grande résistance vint de l'Angleterre, où les usines travaillant d'après le procédé Leblanc étaient parvenues à un degré de développement beaucoup plus grand que dans les autres pays. Cependant, ces usines ne purent pas non plus résister à la concurrence de la soude à l'ammoniaque. Lorsque, en l'année 1890 [6], toutes les fabriques anglaises de soude Leblanc se furent réunies en une grande société par actions, une entente de cette société avec les autres usines ne présentait plus de difficultés. Parmi ces dernières, la plus grande fabrique était celle de Brunner, Mond et Cie, à Northwich, qui à elle seule produisait par an, en nombre rond,

[1] Le prix le plus bas qui soit parvenu à ma connaissance fut celui de 6,875 fr. les 100 kg., pris en fabrique.

[2] *Chemiker-Zeitung*, 1887, p. 954.

[3] Ce furent notamment les fabriques de l'est.

[4] Voyez *Chemiker-Zeitung*, 1891, p. 1245.

[5] *Chemiker-Zeitung*, 1891, p. 73.

[6] *Chemiker-Zeitung*, 1890, p. 1592.

Digitized by Google

170000 tonnes de soude à 90 p. 100. Cette fabrique était très intimement liée avec la société SOLVAY. Cette dernière domine dans les cartels des différents pays et par le fait elle occupe aussi le premier rang dans l'industrie de la soude du monde entier.

Depuis la formation du cartel général de la soude, il a été créé quelques nouvelles fabriques, dont les plus grandes se trouvent principalement en Angleterre et en Autriche. Les prix ont été par ces nouvelles fabriques un peu déprimés temporairement, mais les usines se sont généralement ralliées au cartel général et les prix ont alors remonté.

En Allemagne, il n'a été créé que deux petites fabriques produisant chacune annuellement environ 3000-4000 tonnes, et l'une d'elles travaille presque entièrement pour ses besoins propres. Il est extrêmement difficile en Allemagne de fonder une nouvelle usine, parce que le cartel de la soude est parvenu à conclure un traité avec le cartel allemand des salines, traité d'après lequel les membres de ce dernier sont tenus de ne pas livrer de sel à une nouvelle fabrique. Les salines domaniales elles-mêmes ont signé ce traité. Il résulte de là qu'en Allemagne le cartel de la soude a un monopole réel.

Mouvement des prix de la soude. — Le prix de la soude, dans les vingt dernières années, a subi à peu près les variations suivantes :

Prix des 100 kg. de soude calcinée à 98-99 p. 100, franco en gare :

1880	17,50 fr.	1895	14,70 fr.
1882	16,25 »	1896	15,65 »
1884	13,75 »	1897	14,75 »
1886	11,25 »	1898	13,15 »
1888	8,75 »	1899	13,15 »
1889	10,00 »	1900	14,70 »
1890	13,75 »	1901	14,40 »
1891	16,25 »	1902	13,45 »
1892	15,95 »	1903	13,10 »
1893	15,95 »	1904	13,45 »
1894	13,35 »		

Digitized by Google

Les prix pour la soude caustique à 125-127 p. 100 s'élevaient dans les années 1880 à 1884 à 35-37,50 fr. les 100 kg. rendus franco. Le tableau suivant indique les variations de prix ultérieures :

1885	31,90 fr.	1895	27,20 fr.
1886	29,40 »	1896	26,55 »
1887	25,30 »	1897	26,55 »
1888	24,05 »	1898	26,55 »
1889	23,15 »	1899	26,55 »
1890	29,40 »	1900	29,40 »
1891	30,60 »	1901	30,00 »
1892	30,30 »	1902	28,75 »
1893	29,05 »	1903	27,50 »
1894	27,50 »	1904	27,20 »

Ce sont là des prix qui ont été réellement comptés lors de contrats de vente par les fabriques allemandes. On a approximativement le prix du marché international[1], si, abstraction faite des années 1886-1889, on retranche de ces nombres, pour les droits de douane, 3,125 fr. pour la soude calcinée et 5 fr. pour la soude caustique. Du reste, il ne faut jamais oublier qu'il n'a jamais existé des prix absolument uniformes pour tous les pays. Toutefois, depuis la création du cartel, ils montrent plus de fixité qu'autrefois, mais ils varient cependant avec l'importance de la livraison[2]. Jusqu'à la formation du cartel, les prix étaient tout à fait différents dans les différentes contrées, ils différaient, par exemple, dans l'Allemagne orientale et dans l'Allemagne occidentale de 1,90 à 2,50 fr. par 100 kg. de soude à 98 p. 100.

Le tableau précédent montre très nettement combien les prix ont été déprimés par la création des usines de Solvay en 1886. Le niveau le plus bas fut atteint en 1888, le prix se releva ensuite lentement après la conclusion de la première convention, tandis que dans l'année 1891, après la formation du syndicat (qui toutefois n'entra formellement en vigueur que le 1er jan-

[1] Le prix du marché anglais est considéré comme tel.

[2] Il est évident qu'une usine qui consomme plusieurs milliers de tonnes de soude par an obtient des prix plus bas qu'un acheteur de 100 à 200 tonnes seulement.

Digitized by Google

vier 1892), le prix de 1882 fut de nouveau atteint. Dans les années 1894 à 1899, on reconnaît facilement l'influence de la nouvelle concurrence, influence qui se fait sentir encore un peu actuellement.

Goldstein [1] a fait connaître pour la soude calcinée des prix qui sont *en partie* beaucoup plus élevés que ceux qui sont mentionnés plus haut, soit 17,20 et 18,10 fr. pour les années 1892 et 1893, prix auxquels il faut encore ajouter 3,10 fr. pour les droits de douane. Ces prix sont cependant empruntés à des mercuriales et ils ne sont applicables que pour de petites quantités. De pareils prix sont toujours plus élevés que les prix réellement comptés lors de la conclusion de contrats de vente. Dans une comparaison, on ne doit se servir que de nombres de même provenance.

Très instructifs sont les prix de la soude calcinée à Liverpool, que Lunge indique dans son ouvrage déjà cité plusieurs fois (p. 649) ; ils permettent de se rendre compte du développement de l'industrie de la soude.

	Prix par tonne			
1830. . . .	26 livr. sterl.	10 sh.	= 67,25 fr.	les 100 kg.
1839-1840 . .	15 »		= 37,50	»
1878. . . .	5 à	10 »	= 13,75	»
	6 à	10 »	= 17,25	»
1886. . . .	4 livr. sterl.		= 10,00	»
1891. . . .	4 »	10 »	= 11,90	»

Depuis la fondation du cartel, le prix moyen de vente de la soude calcinée à 98 p. 100 peut, pour de grandes livraisons, être admis égal à 11,90 fr., la marchandise prise en fabrique, abstraction faite de l'Angleterre, où le prix doit être réduit de 1,90 fr. environ. Avec un prix de revient moyen de 7,50 fr., la fabrication de la soude à l'ammoniaque est donc très rémunératrice. La société anglaise Brunner, Mond et Cie a donné :

En 1892. . . .	100 p. 100	de dividende
En 1893. . . .	50	»
En 1894. . . .	50	»

[1] *Deutschlands Sodaindustrie*, 1896, Stuttgart.

Digitized by Google

Ce dernier bénéfice doit encore être considéré comme très beau.

Société Solvay. — Comme on l'a déjà dit, la société SOLVAY, avec les fabriques dans lesquelles elle est intéressée, comme BRUNNER, MOND ET Cie, domine l'industrie de la soude du monde entier.

D'après une communication sur l'exposition d'Anvers en 1894 [1], la production totale de la soude sur toute la terre s'élevait dans ce temps à plus de 1 million de tonnes, dont la moitié environ était fournie par la soude à l'ammoniaque. La portion de beaucoup la plus grande de cette dernière est préparée d'après le procédé SOLVAY; BRUNNER, MOND ET Cie travaillent aussi d'après le même procédé. La société SOLVAY possède à elle seule douze très grandes usines dans les principaux pays de la terre. Ces usines occupent 6500 ouvriers et la force des machines est égale à 9500 chev. En tout cas, SOLVAY a obtenu des résultats gigantesques et il s'est acquis un grand mérite dans la fabrication de la soude. Si l'on a dit précédemment que l'abaissement du prix de la soude à un tiers de celui de l'année 1864 doit être attribué au seul mérite de SOLVAY, il ne faudrait cependant rien exagérer. On ne peut certainement pas admettre que sans SOLVAY la fabrication de la soude serait restée tout à fait stationnaire. Du reste, d'un autre côté, l'élévation du prix de la soude en 1891 de 8,75 fr. à 16,25 fr. était principalement l'œuvre des usines de SOLVAY. Depuis, le prix a de nouveau baissé à 13,75 fr. environ, comme il est indiqué plus haut.

Nombre de fabriques de soude à l'ammoniaque en Allemagne, en Autriche et en France. — Il existe en *Allemagne,* comme fabriques de soude à l'ammoniaque les usines suivantes :

[1] *Chemiker-Zeitung*, 1894, p. 1208.

Digitized by Google

Usine de Dieuze,

Usines allemandes de Solvay { Bernburg [1], Saaralbeu, Wyhlen (Bäde), Montwy, près Inowrazlaw, Château-Salins,

Fabrique de produits chimiques Buckau, à Stassfurt,
Engelke et Krause, à Trotha, près Halle,
Union des fabriques de produits chimiques à Manheim, Heilbronn,
Matthes et Weber, Duisburg-s-le-Rhin,
Moritz Honigmann, Grevenberg, près Aix-la-Chapelle,
Vorster et Grüneberg, à Kalk, près Cologne,
Fabriques d'amidon d'Hoffmann, à Salzuflen [2].

Les trois premières usines de SOLVAY ont été établies vers 1880. La saline et la fabrique de soude de Château-Salins, C. TILLEMENT et Cie, ont été acquises en l'année 1900 par la Société allemande des usines SOLVAY, à Bernburg, et il en a été de même en 1901 de 6 millions d'actions (du montant total de 8 millions) de la mine de sel gemme d'Inowrazlaw ; à cette dernière, appartient la fabrique de soude de Montwy.

La fabrique de Salzuflen ne prépare presque que la soude dont elle a besoin ; Kalk, près Cologne, ne fait pas partie du cartel.

La production annuelle des fabriques allemandes est évaluée 250000 tonnes environ, dont plus de la moitié provient des usines de SOLVAY.

L'*Autriche* possède les fabriques suivantes de soude à l'ammoniaque : Ebensee, Sczcakowa, Dolny-Tusla, Nagy-Bocsko, Hruschau en Moravie, Hrastnigg en Styrie.

Ces usines produiraient ensemble environ 80000 tonnes de soude à 98-99 p. 100.

[1] Le siège principal des usines allemandes SOLVAY est à Bernburg. D'après une notice publiée par la *Frankf. Zeitung*, du 10 oct. 1904, le capital-actions doit avoir été élevé à 50 millions. Le fonds de réserve s'élevait en 1903 à 43437500 fr., les bénéfices nets à 7787500 fr. ; le capital d'établissement est inscrit sur les livres pour une somme de 42862500 fr. La société possède, indépendamment des fabriques de soude, des salines et des mines de sels potassiques. Mais c'est en tout cas la soude qui donne le principal bénéfice.

[2] Cette liste a peut-être besoin de subir quelques corrections ; on obtient très difficilement des indications tout à fait satisfaisantes.

Digitized by Google

La soude à l'ammoniaque est fabriquée en *France* par les quatre usines suivantes [1] :

L'usine de Varangéville-Dombasle (Meurthe-et-Moselle), qui appartient à la société SOLVAY.

La soudière de la Meurthe, à Varangéville.

L'usine de la Madeleine-devant-Nancy, appartenant à la Société du Comptoir de l'Industrie du sel et des produits chimiques de l'Est (MARCHEVILLE, DAGUIN et Cie).

La soudière du Salin-de-Giraud, dans les Bouches-du-Rhône, qui emploie le sel produit par la Compagnie d'Alais et de la Camargue.

La quantité de soude produite par ces quatre usines s'est élevée, en 1902, à 210000 tonnes (contre 15000 tonnes de soude Leblanc et 5000 tonnes de soude électrolytique).

Dans ces dernières années, on a beaucoup parlé des nouveaux procédés de *préparation de la soude par électrolyse*, qui devaient supplanter aussi bien le procédé Leblanc que le procédé à l'ammoniaque et produire dans un avenir peu éloigné, comme on l'a avancé plusieurs fois, la ruine de l'industrie actuelle de la soude. Jusqu'à présent ces craintes ne se sont pas réalisées, la soude électrique livrée au commerce ne formant qu'une bien faible portion de la consommation totale [2]. Cela semble tenir à ce que le procédé électrolytique est encore trop coûteux. Si maintenant on parvient à rendre cette fabrication moins coûteuse, il faudra en tout cas pour que la fabrication soit rémunératrice, pouvoir utiliser avantageusement les combinaisons du chlore qui sont obtenues en même temps que la soude lors de l'électrolyse du chorure de sodium. Mais il est évident qu'il est au moins tout à fait impossible de trouver le placement de quantités de produits

[1] Les indications relatives aux usines françaises et à leur production n'existent pas dans le texte allemand ; nous les donnons d'après L. GUILLET, *L'industrie de la soude*. (Traducteur.)

[2] La lessive de potasse obtenue par voie électrolytique prépare au contraire une importante concurrence aux anciennes fabriques de potasse.

Digitized by Google

chlorés aussi considérables que celles que l'on obtient, si même on ne préparait par voie électrolytique que la moitié de la soude qui est actuellement consommée.

Si on songe à cela et si en outre on considère que le procédé électrolytique, avec le prix élevé actuel de la soude et des produits du chlore, ne peut pas soutenir la concurrence, mais que l'industrie de la soude à l'ammoniaque peut très bien exister même avec des prix beaucoup plus bas, on arrive à cette conclusion que pour le moment l'industrie de la soude à l'ammoniaque n'a encore aucune raison de s'inquiéter.

Digitized by Google

CHAPITRE X

CONTROLE DU TRAVAIL

I. Four à chaux

Des échantillons des gaz du four à chaux sont essayés toutes les demi-heures dans le cours du travail ; ces essais ne portent en général que sur l'anhydride carbonique, quelquefois cependant aussi sur l'oxyde de carbone et l'oxygène.

Pour régler le travail, il est tout d'abord nécessaire de connaître exactement ce que peut rendre le four dont on dispose. On doit dans ce but faire une série d'expériences avec des quantités différentes de combustible et de calcaire, et il faut aussi déterminer à quels intervalles il convient le mieux de tirer la chaux cuite. Il n'y a pas de règle générale qui puisse être établie de prime abord pour chaque four, il n'est pas non plus possible de se rendre préalablement compte avec exactitude de la valeur du calcaire et du combustible.

Dans ces expériences, des dosages de gaz doivent être pratiqués à peu près tous les quarts d'heure ; la composition indique très exactement si, dans les conditions données, le travail marche bien.

Une teneur élevée des gaz en azote (au-dessus de 1 p. 100) indique qu'il manque d'air, tandis qu'une teneur élevée en oxygène (plus de 1 à 2 p. 100) montre qu'il pénètre trop d'air dans le four.

Avec la teneur des gaz en azote, on peut calculer combien il est fourni d'anhydride carbonique d'une part par le calcaire et

Digitized by Google

d'autre part par le combustible. F. Fischer[1] attire l'attention sur ce point. Si l'analyse a donné, par exemple :

Anhydride carbonique.	33,5	p. 100
Oxygène	1,5	»
Azote	65,0	»

les 65 p. 100 d'azote correspondent à 17,1 d'oxygène (17,1 — — 1,5) = 15,6 p. 100 d'oxygène ont fourni autant d'acide carbonique, par conséquent la pierre à chaux en a donné 33,5 — 15,6 = = 17,9 p. 100.

Une fois le travail du four réglé, si par conséquent on a déterminé la quantité du combustible par rapport au calcaire, ainsi que les intervalles auxquels il convient de charger et quelles quantités de chaux cuite doivent être tirées à chaque fois, et si en outre on sait avec quelle teneur en acide carbonique le four peut fournir les gaz, on peut, par l'observation des nombres obtenus toutes les demi-heures, reconnaître les négligences ou les irrégularités qui peuvent se produire dans le travail. Il faut surtout effectuer les chargements exactement aux intervalles convenables. De trop fortes variations dans la teneur en acide carbonique indiquent soit que l'on a tiré trop de chaux à la fois, soit que les tirages ont eu lieu à des intervalles trop longs.

Il est quelquefois nécessaire d'observer la marche du four par les regards dont ce dernier est muni. La zone dans laquelle la chaux est portée au rouge blanc ne doit pas, avec un travail régulier, beaucoup se déplacer. Avec une certaine expérience, on peut quelquefois reconnaître seulement à l'aspect extérieur des morceaux et au poids spécifique (déterminé simplement en soulevant les morceaux) si la chaux est cuite à point. La quantité des résidus restés après l'extinction de la chaux permet de se rendre un compte plus exact du degré de cuisson de celle-ci.

Il est convenable d'établir le scrubber pour le lavage des gaz de façon que l'on puisse voir le courant de l'eau de lavage sortant

[1] F. Fischer, *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édit. française par L. Gautier, p. 228. Paris, Ch. Béranger.

Digitized by Google

de l'appareil. On reconnaît alors si le courant est suffisamment intense, si par conséquent il n'y a pas dans la conduite ou le scrubber une obstruction ou quelque autre irrégularité.

Un examen de la température des gaz lavés (en touchant la conduite avec la main) indique si le lavage est suffisant.

L'essai du calcaire et du coke est effectué d'après les méthodes analytiques connues.

Teneur observée des gaz d'un petit four à chaux produisant en nombre rond 8000 kg. de chaux par 24 heures.

Volumes p. 100 de CO^2 :

I.	II.
30,5	30,0
29,0	29,0
30,0	32,5
25,5	32,0
30,0	30,0
29,0	28,5
28,0	28,4
29,0	29,0
27,5	29,5
29,0	32,0
28,0	31,5
29,0	31,2
27,0	30,5
30.0	27,2
31,0	28,5
30,5	29,1
28,5	31,5
27,0	33,4
32,0	32,0
31,5	31,4
30,0	29,4
29,0	

Ces chiffres représentent les résultats de deux jours consécutifs. Les échantillons ont été prélevés toutes les heures.

II. Préparation de la saumure ammoniacale

L'essai de la saumure, qu'il s'agisse d'une eau salée naturelle ou d'une eau salée artificielle, a lieu de la manière la plus simple

Digitized by Google

par détermination du poids spécifique, à l'aide de l'aréomètre; l'aréomètre généralement usité est celui de Baumé.

Si après la saturation par l'ammoniac, la saumure doit encore ultérieurement être enrichie en sel, il n'y a pas une aussi grande importance à ce qu'elle entre dans le travail tout à fait concentrée; dans le cas contraire, on doit veiller avec le plus grand soin à ce qu'il en soit ainsi.

Si la saumure est purifiée par addition d'ammoniaque et si elle n'entre dans le travail qu'après cette épuration — comme cela a lieu ordinairement — le poids spécifique est modifié par la présence des différentes combinaisons de l'ammoniac; il y a quelquefois aussi de l'ammoniac libre. Le poids spécifique de la solution de chlorure de sodium pure n'est pas applicable à de pareilles eaux salées purifiées; il faut donc dans chaque fabrique effectuer des corrections basées sur de longues déterminations.

Si la fabrique achète l'eau salée, il est absolument nécessaire de déterminer le volume; mais de pareilles mesures doivent aussi être recommandées sans cela. Les mesures sont effectuées d'une façon très pratique à l'aide d'un système de caisses basculantes. Une de ces caisses, dont la capacité est exactement connue, se remplit tandis que l'autre se vide. Le nombre des vidanges effectuées est transmis par l'action d'un levier à un compteur. Ce dispositif s'est montré tout à fait convenable, il doit être préféré aux compteurs d'eau d'ordinaires, qui d'ailleurs le plus souvent ne résistent pas à l'attaque de l'eau salée; c'est ce qui ne manque pas d'arriver, lorsqu'il s'agit d'eau salée purifiée contenant des combinaisons d'ammonium, ces dernières attaquent très fortement les parties en laiton des compteurs d'eau.

L'eau salée purifiée doit éventuellement être essayée pour savoir si les combinaisons étrangères sont suffisamment précipitées; en tout cas, on maintient généralement un excès d'ammoniac tel que l'on puisse sous ce rapport marcher avec une sécurité complète, sans un essai ultérieur.

Des échantillons doivent être prélevés dans les différents compartiments des caisses où a lieu la dissolutions du sel (fig. 15 à 18, p. 82 et 83), afin de voir comment travaillent chacun des

Digitized by Google

compartiments. On reconnaît le niveau du liquide, au moyen de tubes indicateurs en verre ou à l'aide d'une petite soupape d'épreuve américaine, dont plusieurs doivent alors être adaptées aux caisses.

Ces soupapes (fig. 124) méritent tout à fait d'être recommandées dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Leur fermeture ne peut pas se rouiller[1], comme cela a lieu pour la clé des robinets ordinaires ainsi que pour les robinets de niveau. Si l'ouverture s'obstrue intérieurement, on peut très facilement la déboucher au moyen d'un fil métallique.

Fig. 124. — Soupape d'épreuve américaine.

La conduite qui amène l'eau ou l'eau salée faible dans les vases à dissolution, est disposée autant que cela est possible de façon qu'on ait devant les yeux le filet du liquide coulant dans les vases. Cela est très commode, à cause du contrôle.

Le schlamm qui se dépose dans les vases à dissolution doit être lavé, afin que la perte de sel soit aussi réduite que possible.

Il faut essayer régulièrement le schlamm, afin de savoir s'il est suffisamment lavé.

Il est nécessaire de pouvoir prélever des échantillons à différentes hauteurs dans plusieurs tronçons de l'absorbeur à ammoniac. Ce n'est qu'ainsi qu'il est possible de juger si le travail marche régulièrement. L'essai principal doit avoir lieu dans le tronçon le plus bas, où l'on doit prendre un échantillon toutes les demi-heures. Les échantillons sont essayés au point de vue du poids spécifique et de l'ammoniac, quelquefois aussi de leur teneur en acide carbonique. Dans certaines circonstances, on

[1] Le fer rouille très facilement au contact des solutions salées, notamment en présence de chlorure d'ammonium. Avec des solutions contenant de l'ammoniac, on ne peut pas employer le laiton jaune, le laiton rouge, etc., parce que le cuivre est dissous. Le nickel s'est montré assez convenable, mais il est très coûteux.

Digitized by Google

doit également déterminer la teneur en chlorure de sodium et en chlorure d'ammonium. Il suffira généralement de déterminer la richesse en ammoniac et le poids spécifique pour pouvoir se rendre compte de la marche du travail dans l'absorbeur. On sait quelle teneur doit avoir la solution dans les différents points examinés [1], et aux nombres obtenus il est facile de reconnaître si le travail est régulier ou non.

Le teneur en ammoniac est déterminée par titrage avec l'acide sulfurique normal décime, en employant comme indicateur la tropéoline ; le poids spécifique comparé avec la richesse en ammoniac permet de tirer des conclusions sur la teneur en sel ou, si l'on travaille avec de l'eau dans l'absorbeur à ammoniac, sur la teneur en carbonate d'ammonium. Toutefois, dans certaines circonstances, on doit aussi doser l'acide carbonique, parce que le chlorure de sodium et le carbonate d'ammonium augmentent tous les deux le poids spécifique.

Une grande teneur en sel ammoniac indiquerait qu'il est entraîné de la colonne distillatoire, avec les gaz, de la solution de chlorure d'ammonium.

Il faut observer avec soin la température régnant dans l'absorbeur. On place le thermomètre en différents points — c'est ce qu'il y a de plus exact — ou bien on mesure la température des échantillons immédiatement après leur prélèvement.

Fréquemment, on se contente de contrôler la température de l'absorbeur tout simplement en touchant ce dernier avec la main. Ce moyen est généralement suffisant pour les ouvriers expérimentés, mais il peut donner lieu à des erreurs avec ceux qui manquent d'expérience.

L'eau s'écoulant des dispositifs de réfrigération de l'absorbeur à ammoniac doit être souvent essayée au point de vue de sa température ; ici également, en touchant le conduit avec la main, on est suffisamment renseigné; mais il vaut mieux avoir recours à un thermomètre fixe.

[1] Il n'existe pas ici de règles précises d'une application générale. Dans chaque fabrique des déterminations particulières doivent être faites à ce sujet.

Digitized by Google

Les nombres obtenus indiquent où l'on a à intervenir dans le travail. Si la teneur en ammoniac est trop faible, la distillation de l'ammoniac ne marche pas assez vivement ou bien l'afflux de la saumure ou de l'eau dans la colonne est trop abondant.

Une température trop haute peut avoir sa cause dans un mauvais refroidissement, ou dans une allure trop chaude de la colonne distillatoire, et aussi dans un trop faible afflux de saumure ou d'eau dans l'absorbeur à ammoniac. Par la comparaison avec la teneur en ammoniac, on est renseigné sur ce dernier point.

Pour contrôler si les conduits de l'eau de réfrigération dans l'absorbeur à ammoniac sont bien étanches, il est nécessaire d'essayer régulièrement pour ammoniac l'eau qui s'écoule au moyen du réactif de Nessler.

Si à l'intérieur des appareils à absorption il règne une pression plus haute que dans les conduits d'eau de réfrigération, il peut se perdre ici avec un conduit non étanche une grande quantité de saumure ammoniacale.

Si dans l'absorbeur à ammoniac la pression est plus faible que dans la conduite d'eau de réfrigération, cette eau venant à se mêler à la saumure ammoniacale dilue celle-ci. On reconnaît qu'il en est ainsi à la densité et à l'aspect des échantillons, mais seulement lorsque de grandes quantités d'eau de réfrigération ont pénétré dans l'appareil.

Le tableau suivant (p. 395) donne un exemple de la composition de la saumure ammoniacale, telle qu'elle s'est écoulée pendant trois jours de l'absorbeur à ammoniac.

Le contenu du réservoir à saumure ou des vases dans lesquels la saumure ammoniacale est enrichie de sel, doit être essayé régulièrement, et cela relativement au poids spécifique, à la température et à la teneur en ammoniac libre. Dans certaines circonstances, on charge les chaudières de précipitation avec un mélange du contenu de deux réservoirs différents, notamment lorsque les teneurs en ammoniac des deux liquides présentent une très grande différence.

En vue de la prise des échantillons, on adapte également ici

Digitized by Google

en différents points les soupapes d'épreuve américaines mentionnées plus haut.

Date et heures	Température	Degrés Baumé	AzH^3 en gram. par 100 cms	Date et heures	Température	Degrés Baumé	AzH^3 en gram. par 100 cm³	Date et heures	Température	Degrés Baumé	AzH^3 en gram. par 100 cm²
20 Déc. Matin				14 Nov. Matin				1er avril Matin			
7 h.	20°	3	10,9	6 h. 1/2	20°	5	10,2	6 h. 1/2	23°	3	8,5
	20	6	11,8		30	6	10,9	7 h.	23	2	9,1
8	22	8	9,4	7 h.	30	5	11,2		23	2	10,9
	26	8	8,2		32	6	9,8	8	23	3	11,8
9	26	7	8,1	8	30	5	9,6		23	0	11,7
	25	6	8,4		30	5	10,8	9	23	0	11,9
10	22	7	8,8	9	30	6	10,9		—	—	—
	23	6	10,9		29	5	11,5	10	23	3	10,4
11	25	5	11,1	10	28	6	10,9		24	3	10,6
	37	4	11,9		29	5	10,4	11	23	3	10,2
Midi	32	3	11,8	11	29	5	11,0		23	0	10,9
	30	0	8,3		28	5	10,6	Midi	22	0	10,2
1	29	0	8,1	Midi	29	5	10,4		22	2	20,4
	26	0	7,9		28	6	8,2	1	23	0	10,7
2	26	3	7,8		29	5	7,9		23	0	9,3
	22	3	6,4	1	30	6	7,0	2	23	0	8,6
3	21	3	5,8		30	5	8,1		23	0	8,8
	21	5	8,1	2	31	6	9,8	3	24	4	8,1
4	19	6	10,4		30	5	10,4		24	4	8,9
	19	1	10,8	3	22	6	10,5	4	24	4	10,2
5	19	3	10,3		23	7	11,1		24	4	10,4
	20	3	8,9	4	23	6	10,4	5	24	0	8,9
6	20	3	9,1		23	4	9,8		24	0	8,5
	21	3	8,9	5	23	5	9,7	6	24	0	8,4
7	22	4	7,1		30	5	11,3		24	0	8,5
	22	6	6,9	6	34	4	11,1	7	24	2	9,1
8	22	6	7,1		35	6	11,0		24	2	10,1
	20	5	6,9	7	33	8	10,1	8	24	0	10,2
9	19	4	8,4		32	9	8,7		25	0	10,1
	20	4	8,9	8	29	8	10,4	9	24	0	10,3
10	20	4	10,1		29	7	12,1		24	0	8,9
	22	2	6,7	9	29	7	11,9	10	25	2	10,4
11	24	2	5,8		31	7	11,2		24	1	12,0
	26	2	5,4	10	34	7	10,4	11	24	0	12,9
Minuit	28	3	5,8		35	8	8,8		24	0	10,8
	27	3	5,6	11	33	10	8,2	Minuit	24	0	10,2
1	21	0	6,8		34	10	8,1		24	0	8,9
	21	0	7,1	Minuit	32	8	10,1	1	24	0	8,7
2	19	3	7,0		30	5	10,6		24	0	8,6
	19	3	9,2	1	32	6	12,4	2	24	0	8,9
3	17	2	7,3		33	6	10,8		24	0	8,2
	16	2	7,1	2	27	5	8,9	3	24	0	
4	16	2	6,4		23	4	8,3		23	0	
	17	3	6,1	3	25	5	8,2	4	24	0	
5	17	4	8,4		26	6	8,4		24	0	
	16	0	7,8	4	27	9	8,3	5	24	0	
6	18	0	9,1	5	29	7	10,4		24	0	
	18	0	10,4	6	29	7	10,6	6	24	0	
									24	0	

Le tableau suivant (p. 396) indique la composition du liquide

Digitized by Google

du réservoir à saumure d'une fabrique le 1er août 1900 et le 10 novembre 1901.

Poids spécifique (degrés Baumé) et teneur en ammoniac du contenu du réservoir à saumure

Le 1er avril 1900		Le 10 novembre 1901	
Degrés Baumé	AzH^3 en grammes par 100 cm³	Degrés Baumé	AzH^3 en grammes par 100 cm³
23	6,9	24	6,4
23	6,8	24	6,6
23	7,1	24	6,7
22	7,4	25	8,5
24	7,2	25	8,4
23	6,8	25	8,5
23	7,3	25	7,9
23	7,1	26	7,1
25	7,3	25	7,2
26	7,6	24	6,6
25	7,1	24	6,2
26	7,0	24	6,4
23	7,1	25	7,4
23	7,2	25	7,4
25	7,2	25	7,1
26	7,5	24	6,4
25	7,5	24	6,3
21	8,5	24	6,4
25	7,4	24	6,2
25	8,1	24	6,5
25	8,1	25	6,7
25	7,5		
25	7,5		
22	8,8		
20	8,5		
	6,9		
24	7,5		
24	7,1		
24	7,1		

III. Précipitation du bicarbonate

Aux chaudières de précipitation, on devra adapter les unes au-dessus des autres, à des distances déterminées, des soupapes d'épreuve, afin de pouvoir, lors du chargement, reconnaître à quelle hauteur se trouve dans la chaudière la solution y arrivant.

Digitized by Google

Les tubes indicateurs de niveau en verre ne se sont pas montrés convenables. Dans un cas, j'ai employé des robinets de niveau et des tubes de verre indicateurs de 50 mm. de diamètre, et il se produisit cependant des obstructions par le bicarbonate. A chaque chaudière on adapte 4 à 5 soupapes d'épreuve distantes l'une de l'autre de 200 mm., la moyenne étant placée à la hauteur à laquelle s'élève la charge moyenne. On est alors en position de pouvoir contrôler les différentes charges que peut recevoir la chaudière.

Les soupapes d'épreuve servent aussi pour le prélèvement régulier d'échantillons, afin de se rendre compte des progrès de la saturation. Dans le système des vases, il est suffisant de prendre ces échantillons à des intervalles de 1 à 2 heures.

Avec les colonnes, on dispose les choses de façon à pouvoir prendre des échantillons dans chaque tronçon. En tout cas, il n'est pas nécessaire d'essayer fréquemment le contenu des tronçons supérieurs, tandis qu'un contrôle continu du tronçon inférieur est indispensable, parce que l'écoulement du produit a lieu sans interruption.

Dans le travail des colonnes, on peut déjà, d'après la nature du contenu de certains tronçons de la partie supérieure, prévoir ce que sera plus bas la saturation. Le contenu de chaque tronçon doit offrir toujours à peu près la même composition.

Les échantillons sont toujours essayés relativement au poids spécifique et à la teneur en ammoniac libre ; l'essai concernant l'ammoniac consiste simplement en un titrage avec de l'acide sulfurique normal décime (par conséquent, à proprement parler, en une détermination d'alcalinité). Quelquefois, l'ammoniac total, l'acide carbonique et le chlore doivent aussi être déterminés. Pour l'essai, on n'emploie jamais que la solution claire, qui, après un court repos des échantillons, surnage le bicarbonate, dont la précipitation est très rapide.

La saumure ammoniacale qui, suivant sa teneur en ammoniac et en acide carbonique, coule dans les colonnes ou les chaudières de précipitation avec un poids spécifique de 23 à 25° B. et présente une teneur en alcali libre s'élevant généralement à

Digitized by Google

6-7 p. 100 [1] (calculée en AzH^3), se modifie promptement par l'absorption de l'acide carbonique. Le poids spécifique monte jusqu'à 27° B. environ, tandis que la teneur en alcali libre demeure inaltérée.

Dès qu'il se sépare du bicarbonate de sodium, le poids spécifique, de même que la teneur en alcali, s'abaisse, jusqu'à ce que finalement soit atteinte la limite à laquelle il ne se précipite plus de bicarbonate. Cette limite varie avec la concentration. Je renvoie à ce sujet au Chapitre III.

Dans les tableaux suivants (voy. p. 399), je donne des nombres empruntés à la pratique d'une fabrique, qui travaillait avec des chaudières de précipitation simples. Ce sont les résultats de différents jours, dans lesquels la durée de la calcination était également différente.

Bradburn [2] a donné les indications suivantes sur le travail d'une tour de Solvay. Le tableau se rapporte au travail rendu par une tour pour une production de 44 tonnes de soude calcinée par jour.

Dans le tronçon N°	Liquide pompé					
	Température	Essai direct	Essai total	AmCl	NaCl	CO^2gr par litre
	34°	85	89	10,7	248,8	67
18	40	81,2	89,2	21,4	242,4	77,2
17	44	77,4	89	31,03	231	76
16	47	71,7	88,3	45,20	221	73,3
15	48,5	66	88,6	60,45	210	69,1
14	50,5	62,5	89	70,88	191	65,5
13	50,5	58,2	89	82,39	188,2	63
12	49	53	89,3	96,83	170	59,0
11	48	50	89,2	104,86	162,2	57
10	47	46,8	89	112,88	150,6	54
9	46	44	89	120,37	139,4	52
8	44,5	40	89	131,07	131	49
7	42	36,5	89,2	140,97	123	47,1
6	40	33,3	89,6	150,59	125	45
5	37	30	89,6	159,42	115,8	43,3
4	33,5	27	89,3	167,85	99,7	41,8
3	31	24,7	89,8	174,14	94	40,6
2	28,5	23	90	179,22	88	40
1	29	23	89,8	178,69	88,3	40

[1] C'est-à-dire pour 100 cm³ = 6-7 gr. AzH^3.

[2] *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1898, p. 82.

Digitized by Google

N° 1.

Heures	Température	Degrés Baumé	AzH^3 en grammes par 100 cm^3
11 heures du matin. . .	25°	27	7,1
2 » du soir . . .	28	26	6,5
4 » » . . .	26	25	4,6
7 » » . . .	22	24	3,5
9 » » . . .	16	20	2,6
Minuit	15	18	1,9
1 heure du matin . . .	15	17,5	1,8

Passe ensuite sur le filtre.

N° 2.

2 heures du matin. . .	20°	25	7,4
4 » » . . .	24	24	7,1
6 » » . . .	26	24	7,0
9 » » . . .	29	25	6,3
11 » » . . .	17	25	5,9
Midi.	31	23	5,1
2 heures du soir . . .	30	21	4,3
4 » » . . .	31	20	3,4
5 » » . . .	26	19	2,8
6 » » . . .	22	18	2,5

Passe ensuite sur le filtre.

N° 3

11 heures du soir . . .	20°	25	6,8
Minuit	30	25	6,7
2 heures du matin . . .	29	25	6,1
4 » » . . .	27	24	6,0
8 » » . . .	28	21	3,8
9 » » . . .	30	21	3,2
11 » » . . .	24	21	2,9
1 heure du soir . . .	15	20	2,2
2 » » . . .	14	20	1,9
2 h. 1/2 » . . .	14	19	1,9

Passe ensuite sur le filtre.

N° 4.

3 heures du soir . . .	19°	25	6,9
5 » » . . .	23	25	6,7
8 » » . . .	31	27	6,3
10 » » . . .	36	26	5,4
Minuit	38	24	3,9
2 heures du matin. . .	28	23	3,3
5 » » . . .	21	20	1,9
7 » » . . .	17	18	1,5
6 » » . . .	16	18	1,5

Passe ensuite sur le filtre.

Digitized by Google

Dans ce tableau, deux tronçons courts comptent pour un grand.

Comme on le voit, le refroidissement, dans l'exemple de Bradburn, n'a pas été à la fin très intense, puisque la solution achevée offre encore une température de 29°. Le refroidissement devrait en général mieux se produire dans les tours de Solvay.

Dans la colonne, le refroidissement est toujours maintenu uniforme, parce que dans les mêmes tronçons règnent les mêmes conditions. Avec les chaudières de précipitation, on ne refroidit pas tout d'abord ou seulement faiblement, suivant la température du liquide qui y arrive, on laisse la température monter jusqu'à 40° et seulement alors on établit un refroidissement régulier, si le bicarbonate commence à se précipiter en plus grande abondance. On refroidit très lentement, afin d'obtenir des cristaux de bicarbonate aussi gros que possible.

IV. Filtration

Il faut prendre soin que le bicarbonate soit bien lavé ; il doit aussi être dépouillé autant que possible de l'eau adhérente, ce qui du moins est indispensable, lorsqu'il est envoyé directement aux appareils de calcination. En se servant d'essoreuses pour la dessiccation du bicarbonate, un séchage sur le filtre poussé très loin n'est pas nécessaire.

Lorsque le bicarbonate se laisse mal laver, la cause doit toujours en être cherchée dans la précipitation, qui a fourni un produit trop finement cristallin.

Avant de vider un filtre, des échantillons doivent être essayés pour chlore, afin de savoir si le produit est suffisamment pur. On prélève les échantillons en plusieurs points, surtout dans les couches les plus rapprochées du fond du filtre.

Il n'est pas nécessaire de déterminer le chlore à chaque fois quantitativement par titrage ou par l'analyse pondérale. On prépare des solutions étendues de teneur déterminée et on essaie

Digitized by Google

avec la solution d'argent. L'intensité du trouble fournit des renseignements suffisants.

Il faut aussi de temps en temps déterminer l'alcali total, l'ammoniac, le chlore et l'humidité.

Lors du travail de la filtration, il faut avoir grand soin pendant l'aspiration de boucher au fur et à mesure de leur formation les fissures qui se produisent dans le bicarbonate, de façon que l'eau de lavage soit répartie uniformément sur toute la surface et qu'il ne soit pas employé trop d'eau. Il faut de temps en temps rechercher si dans la couche filtrante, que celle-ci soit formée de flanelle ou d'un autre tissu, ou bien de pierre calcaire ou de sable, il ne s'est pas produit des trous ou des obstructions dans quelques points. On reconnaît aussi que certaines parties du filtre sont obstruées au défaut d'homogénéité des échantillons de bicarbonate examinés.

V. Calcination

Il faut veiller à ce que le feu soit entretenu de façon à produire un chauffage uniforme ; les fours ne doivent pas être trop chauds. Le bicarbonate doit y tomber bien régulièrement ; s'il n'en est pas ainsi, il se produit facilement des perturbations. Le bicarbonate très humide peut, avec certains appareils, comme le four de Thelen, donner lieu très facilement à des obstructions, qui produisent des arrêts.

Le nombre de tours de l'agitateur du four de Thelen doit être réglé d'après la quantité de bicarbonate qui arrive dans l'appareil. Dans certaines circonstances, on est forcé de modifier le nombre des tours suivant la quantité du bicarbonate de soude à calciner.

La pompe à air qui aspire les gaz doit être réglée de façon qu'il ne pénètre pas trop d'air extérieur dans le four, et que d'un autre côté il ne se dégage pas de ce dernier des gaz contenant de l'ammoniac.

Les gaz du compresseur doivent être essayés régulièrement

Digitized by Google

pour acide carbonique ; on prend les échantillons derrière le scrubber. D'après la teneur des gaz, on peut se rendre compte du travail du four.

Les gaz des fours de calcination doivent, si les appareils sont bien établis, avoir une teneur élevée en acide carbonique. Avec un petit four, la teneur peut descendre jusqu'à 50 p. 100 ; avec les grands fours elle ne doit pas être inférieure à 60 p. 100. Je ne puis confirmer l'indication de Bradburn (*loc. cit.*, p. 150), qui donne comme limites pour les grands fours 60-80 p. 100 CO^2.

La soude calcinée tombant du four doit être essayée régulièrement relativement à sa teneur en carbonate de sodium et chlore ; il faut quelquefois déterminer aussi la teneur en bicarbonate.

VI. Distillation

Pendant le travail, il faut veiller à ce que la lessive de sel ammoniac venant de la filtration coule aussi uniformément que possible dans la colonne où elle doit être réchauffée. Les dispositifs usités pour cela ont été décrits dans le Chapitre VI. L'afflux de la lessive de sel ammoniac ne doit subir aucune variation, surtout lorsque la distillation a lieu entièrement dans les colonnes, parce que l'addition de la chaux est réglée sur cet afflux.

Dans le travail avec chaudières simples, on n'ajoute en général la chaux que lorsque la chaudière est complètement chargée.

Dans toute fabrication bien conduite, la teneur des lessives de sel ammoniac est assez constante ; comme le volume de ces lessives formant une charge est fixe, on peut déterminer une fois pour toutes la quantité de chaux nécessaire pour une charge. Mais il est toujours nécessaire, après que l'addition de la chaux a été effectuée, de s'assurer si l'addition était suffisante pour décomposer tout le chlorure d'ammonium. Si l'essai a donné un résultat satisfaisant, il est désormais inutile de soumettre la charge considérée à un nouvel essai.

Digitized by Google

Dans le travail en colonnes pur, il faut très fréquemment, au moins toutes les cinq minutes, vérifier si la chaux est ajoutée en quantité suffisante. Le lait de chaux et la lessive de sel ammoniac coulent continuellement dans les appareils ; il peut donc, par suite d'une petite perturbation quelconque, se produire à tout instant un changement dans les proportions ; c'est pour cela que l'essai doit être répété aussi fréquemment. Pour savoir si l'ammoniac libre du contenu d'une chaudière distillatoire est suffisamment expulsé, le simple essai par l'odorat suffit parfaitement. Les échantillons encore chauds ne doivent pas du tout sentir l'ammoniac ou seulement à un très faible degré. La chaudière ne doit pas être vidée trop tôt. Lorsque pour épuiser le contenu d'une chaudière il faut un temps disproportionnellement long, cela indique presque toujours qu'il avait été ajouté trop peu de chaux. Il y a encore du chlorure d'ammonium inaltéré, qui est décomposé par le carbonate de calcium, mais relativement lentement. C'est pour cela que l'odeur d'ammoniac ne disparaît pas aussi rapidement qu'en présence de chaux caustique en excès.

Après l'addition de la chaux, le liquide contenu dans les chaudières offre d'abord une teneur en ammoniac assez élevée, mais qui diminue très rapidement. Avec un afflux de vapeur abondant, il ne faut pas beaucoup de temps pour expulser la majeure partie de l'ammoniac, mais l'expulsion des derniers restes exige un temps bien plus long.

Bradburn décrit le travail d'une colonne de Solvay et donne le tableau suivant (voy. p. 404) :

On voit ici très nettement combien disparaît rapidement, après l'arrivée du lait de chaux, la majeure partie de l'ammoniac devenu libre, et quel temps relativement long il faut pour chasser le reste.

La lessive finale s'écoulant des appareils distillatoires ne doit contenir que des traces d'ammoniac. Le journal d'une fabrique, que j'ai sous les yeux, fabrique qui travaillait avec un système de chaudières simples, donne dans l'espace de deux années les nombres 0,0015-0,006 p. 100 AzH^3 ou 15-70 mgr. par litre. La moyenne s'élevait par litre à 20 mgr. environ.

Digitized by Google

		Grammes par litre			
		Ammoniac total	Ammoniac libre	Ammoniac combiné	Acide carbonique
		—	—	—	—
Liquide chargé . .		67,2	15,0	52,2	39,3
Compartiment n°	21	83,4	39,0	44,4	26,2
—	20	74,0	30,7	43,3	9,0
—	19	66,0	23,1	42,9	3,8
—	18	62,8	20,4	42,4	2,0
—	17	60,5	18,5	42,0	1,2
—	16	57,7	16,2	41,5	0,71
—	15	55,0	13,8	41,2	0,38
—	14	53,0	12,1	40,9	0,20
—	13	52,6	12,1	40,5	—
		Arrivée du lait de chaux			
—	12	39,0	39,0	—	—
—	11	9,7	9,7	—	—
—	10	4,0	4,0	—	—
—	9	1,9	1,9	—	—
—	8	1,0	1,0	—	—
—	7	0,6	0,6	—	—
—	6	0,33	0,33	—	—
—	5	0,20	0,20	—	—
—	4	0,13	0,13	—	—
—	3	0,05	0,05	—	—
—	2	0,03	0,03	—	—
—	1	0,017	0,017	—	—

Lors de la vidange des chaudières d'un système, il faut observer si, pendant l'écoulement, le liquide offre une teneur uniforme en ammoniac. Si, à la fin de la vidange, la teneur en ammoniac est plus élevée, cela indique qu'il s'est formé dans la chaudière de volumineux dépôts de schlamm. Comme ces dépôts se produisent au début de la distillation, ils renferment un liquide qui présente une teneur en ammoniac relativement grande. Lors de l'écoulement des dernières portions de liquide, le dépôt se désagrège et est entraîné avec elles ; l'ammoniac qu'il contenait accuse alors sa présence.

En pareil cas, il est nécessaire d'adopter des dispositions qui assurent un brassage convenable du schlamm.

Digitized by Google

APPENDICE

EXPLICATION DES PLANCHES

Les planches ci-jointes représentent les plans de quelques fabriques de soude à l'ammoniaque de grandeurs différentes et travaillant d'après des systèmes différents.

La **planche I** donne le plan et deux coupes longitudinales d'une usine pour la fabrication de 10000 kg. de soude en 24 heures.

Nous admettons que la fabrique ne travaille qu'avec du sel solide.

La précipitation et la distillation ont lieu dans des chaudières simples, avec partie inférieure conique ; il n'y a qu'une colonne pour le réchauffage des lessives de sel ammoniac et une seule colonne également pour l'absorption de l'ammoniac.

Le sel solide est jeté dans les chaudières S-S_5 ; dans ces chaudières coule par *n*, de la colonne à absorption AK, une solution aqueuse d'ammoniac ou de carbonate d'ammonium, qui se sature complètement de sel. La saumure ammoniacale achevée est refoulée par la conduite *s-s* dans les chaudières de précipitation F-F_5 ; l'air nécessaire pour le refoulement est emprunté au compresseur du four à chaux.

Le compresseur du four à chaux KK aspire les gaz de ce dernier par la conduite *a*, en les faisant passer à travers le scrubber Sc, et il refoule ensuite les gaz, par la conduite *b* et le scrubber Sc_1, dans les appareils de précipitation, qu'ils traversent successivement, comme il a été dit au Chapitre III, p. 168 ; *w*, *w* sont les conduits par lesquels les gaz carboniques passent

Digitized by Google

d'une chaudière dans l'autre. Les gaz ayant servi passent ensuite par le conduit *c*, de la chaudière de précipitation devenue la dernière, dans la colonne à absorption, pour y être encore lavés. De la colonne, ils se rendent ensuite par *d* dans le scrubber à acide Sc_1, qui leur enlève les dernières traces d'ammoniac qu'ils renferment.

Le compresseur CK du four de calcination aspire les gaz du four de THELEN par le conduit *t*, en les faisant passer par le scrubber ou réfrigérant Sc_2, et il les refoule également dans les chaudières de précipitation. Ces gaz suivent ensuite le même chemin que les gaz du four à chaux, avec lesquels ils se mélangent.

Le contenu des chaudières de précipitation, dont la carbonatation est achevée, passe par une conduite, non figurée dans le dessin, sur les filtres Fi-Fi_5. Là, a lieu la séparation du bicarbonate d'avec la solution contenant du chlorure d'ammonium et du chlorure de sodium. Le premier passe dans le four de THELEN T*h*, la solution se rassemble dans les monte-jus M-M_2, d'où elle est refoulée dans la colonne de réchauffage VK. Dans cette colonne, l'acide carbonique et l'ammoniac sont enlevés à la solution. Celle-ci coule ensuite dans les chaudières distillatoires D-D_5, dans lesquelles elle est distillée avec addition de chaux. Les gaz ammoniacaux passent de la colonne de réchauffage, par *g*, dans la colonne à absorption, pour y abandonner l'ammoniac ou le carbonate d'ammonium qu'ils renferment à l'eau coulant en sens inverse de la partie supérieure de la colonne. Voy. Chapitre II.

La vapeur de retour des compresseurs KK et CK, ainsi que la vapeur d'autres machines non indiquées dans le dessin se rassemblent dans le récipient S_3 et passent de là, par la conduite *e*, dans les chaudières distillatoires.

P-P_4 sont des pompes pour la saumure et la solution de sel ammoniac. KP est la pompe pour le lait de chaux, qui se rend par *k* dans les chaudières distillatoires. KL, KL sont les dispositifs pour la préparation du lait de chaux ; G est le four d'où le lait de chaux est aspiré par la pompe.

W est un réservoir à eau pour l'alimentation des dispositifs

Digitized by Google

de réfrigération ; K*ii* est un réfrigérant pour la solution s'écoulant de la colonne à absorption.

La **planche II** représente en coupe verticale et en plan une fabrique pour la production de 40000 kg. de soude à l'ammoniaque par 24 heures. Il y a trois systèmes de précipitation, comprenant chacun quatre chaudières ; à chaque système correspond une colonne à absorption. Deux fours à chaux fournissent des gaz carboniques ; chaque système reçoit l'acide carbonique d'un compresseur particulier, de même l'acide carbonique d'un four de Thelen est refoulé dans chaque système par un compresseur à vapeur spécial.

La lessive de sel ammoniac traverse d'abord une colonne de réchauffage, dans laquelle sont expulsés l'acide carbonique et l'ammoniac libre, et elle coule ensuite dans l'une des deux colonnes distillatoires principales, où a lieu l'addition de la chaux. Une des deux colonnes sert comme réserve.

On admet que l'on travaille avec du sel solide, pour la dissolution duquel il existe deux caisses comme celles qui sont décrites dans le Chapitre II, p. 82 et 83.

Le mode de travail est facile à comprendre avec la légende qui accompagne la planche.

La **planche III** montre une usine pour la fabrication de 25000 kg. de soude à l'ammoniaque par 24 heures. Le travail est effectué d'après le même système que dans l'usine représentée par la planche II ; mais ici la disposition est différente et les bâtiments sont plus isolés.

D'après les indications inscrites sur le dessin, il est facile de reconnaître les différents appareils et de se rendre compte de leurs connexions.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

Développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque

	Pages
Historique de la soude	1
Procédé Leblanc	2
Soude de cryolithe	3
Les premiers inventeurs de la réaction servant de base au procédé à l'ammoniaque : Vogel et Fresnel	4
Première application industrielle du procédé Thom	7
Dyar et Hemming	8
Kunheim, Seybel, Bower, Gossage, Deacon, Schlösing et Rolland	9
Honigmann, Solvay	10
Développement de la Société Solvay	12
Développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque en Allemagne	14
Développement dans les autres pays	10

CHAPITRE PREMIER

Préparation de la chaux et de l'acide carbonique

Généralités	21
Fours à cuve avec foyers	22
Fours à cuve avec chauffage au gaz de gazogène	28
Fours à cuve à courte flamme	29
Fours à étages de Dietzsch	32
Fours de Solvay	33
Fours annulaires	34
Conduite des fours à cuve	35
Importance de la qualité du calcaire	37

Digitized by Google

Consommation de combustible pour la cuisson de la chaux 39
Influence des éléments étrangers contenus dans le calcaire 41
Calculs relatifs à la teneur des gaz des fours à chaux en acide carbonique. 44
Aspiration et lavage des gaz des fours à chaux. 51
Scrubber simple 51
Scrubber à colonne. 52
Dimensions des scrubbers. 53
Calcul des dimensions à donner aux fours 54
Calcul des frais de fabrication de la chaux 57
Dispositifs particuliers de fours à chaux. 58
Cuisson de la chaux par chauffage indirect. 58
Cuisson au moyen de la vapeur surchauffée d'après Solvay 59
Préparation d'acide carbonique pur 60
Procédé d'Ozouf 60
Acide carbonique naturel. 61
Notions théoriques sur la cuisson de la chaux 62

CHAPITRE II

Préparation de la saumure ammoniacale

Différents modes de préparation de la saumure. 66
Prix du sel et des eaux salées. 68
Composition des eaux salées naturelles 71
Gisements de sel gemme 74
Composition du sel gemme 76
Préparation et purification de la saumure vierge 78
Procédés d'épuration de Mond, de Solvay, de Collins et d'autres. . . 79
Vases pour la dissolution du sel 81
Dimensions des vases 83
Saturation de la saumure par l'ammoniac 84
Appareils de Solvay 87
Absorbeur à ammoniac de Fassbender 91
Absorbeur à ammoniac simple 92
Appareil à colonne pour la saturation de la saumure par le gaz ammoniac 94
Réfrigérant de Cogswell pour colonnes 96
Réfrigérant de Schreib. 98
Réfrigérant à tubes. 99
Dispositif pour saturer de sel la saumure ammoniacale 100
Clarification de la saumure ammoniacale 102
Préparation de la saumure ammoniacale par dissolution de sel dans une solution aqueuse d'ammoniac 103
Composition des solutions salées ammoniacales 105

Digitized by Google

Dimensions des appareils pour une production journalière de 10000 kilogrammes 107
Dégagement de chaleur par l'absorption de l'ammoniac 107
Dimensions des dispositifs de réfrigération 113

CHAPITRE III

Précipitation du carbonate de sodium

Théorie du processus chimique de la précipitation. 121
Expériences de Heeren. 122
Théorie de Bauer 123
Expériences de Ost. 124
Expériences d'Honigmann. 126
Expériences de Schreib 128
Opinion de Günsberg 133
Pratique du travail de la précipitation 135
Théorie du travail dans les appareils simples 135
Théorie du travail dans les appareils à colonne. 137
Colonne ou tour de Solvay. 142
Appareil à précipitation de Honigmann. 153
Colonne de Schreib avec tamis inclinés 156
Colonne de Schreib avec fonds coniques. 156
Colonne avec agitateurs mécaniques. 159
Appareil de Unger 161
Appareils de la Société anonyme de produits de l'Est 162
Chaudières avec partie inférieure conique 169
Appareils de Gossage, de Yoag et de Boulouvard 171
Appareils de la Société de produits chimiques du Sud-Ouest. . . . 171
Appareil de Wood. 175
Procédés de précipitation du bicarbonate qui diffèrent de la méthode ordinaire. 178
Procédés de Claus, Sulman et Berry 178
Procédé de Schlösing 181
Procédé de Schreib 188
Procédé de Jarmay. 202
Procédés de Gerlach, de Grousilliers, etc. 204
Calcul des dimensions des appareils de précipitation pour la production de 10000 kilogrammes de soude en 24 heures 205
Calcul de la chaleur mise en liberté dans les appareils à précipitation et refroidissement des appareils 210
Considérations finales relatives au troisième chapitre 215
Difficultés mécaniques. 215
Négligence de la partie chimique lors de la précipitation. 216
Influence de la teneur des gaz des fours à chaux sur le processus de la précipitation. 218

Digitized by Google

Influence de la concentration des dissolutions sur le processus de la précipitation 219
Pompes à air employées pour la carbonisation 224
Pompes à air de Strnad 226
Pompes à vide de Köster 227

CHAPITRE IV

Séparation du bicarbonate de sodium d'avec l'eau mère ou filtration

Généralités 230
Appareils à filtrer de Solvay 231
Observations de Bradburn sur la filtration 237
Appareil de Boulouvard 238
Filtres à succion 238
Schéma d'une batterie de filtres avec monts-jus 241
Filtres à succion avec partie inférieure conique. 242

CHAPITRE V

Décomposition du carbonate de sodium en monocarbonate sodium et acide carbonique ou calcination

Anciens appareils de Solvay 246
Nouveau four à calciner de Solvay 258
Four à calciner de Rube 260
Calcination par les gaz du four à chaux, d'après Honigmann . . . 263
Four à calciner de Thelen. 265
Consommation de chaleur pour la calcination 268
Décomposition du bicarbonate par ébullition en solution aqueuse . . 270
Comparaisons des procédés par calcination et par ébullition 272

CHAPITRE VI

Régénération ou distillation de l'ammoniac

Colonnes et système de chaudières 274
Anciens appareils de Solvay, système de chaudières 278
Colonne de Solvay, ancien système 283
Nouvelle colonne de Solvay 285
Chaudières distillatoires d'après Fassbender 286
Commutateur de Fassbender 290
Colonne distillatoire de Fassbender 293
Réservoir à eau-mère 295

Digitized by Google

Dimensions des chaudières à distillation d'après Fassbender. . . . 297
Consommation de vapeur pour la distillation d'après Fassbender . . 298
Appareil distillatoire d'Honigmann 300
— — de la Société de produits chimiques de l'Est . . 303
Consommation de chaux pour la distillation 306
Distillation avec le carbonate de calcium 308
Calcul des dimensions des appareils distillatoires pour une production déterminée 315
Dimensions des chaudières pour la production de 10000 kilogrammes de soude 316
Dimensions de la colonne de réchauffage 319
Consommation de chaleur dans la colonne de réchauffage. 322
Calcul de la quantité totale de chaleur nécessaire pour la distillation . 323
Indications de Fassbender sur la consommation de chaleur à la distillation. 328
Distillation avec vapeur d'échappement. 329

CHAPITRE VII

Traitement et utilisation des eaux résiduelles

Quantité et composition des eaux résiduelles 333
Action des eaux résiduelles sur les cours d'eau. 335
Utilisation du schlamm des eaux résiduelles 338
Utilisation des sels dissous dans les eaux résiduelles 339
Traitement du chlorure de calcium des eaux résiduelles pour chlore ou acide chlorhydrique, d'après Solvay 341
Traitement du chlorure de calcium, d'après Péchiney 343
Emploi du chlorure de calcium cristallisé pour la production du froid 345
Préparation de sulfate de calcium précipité avec les eaux résiduelles . 349
Traitement du chlorure d'ammonium pour acide chlorhydrique ou chlore. 352
Procédé de Witt 352
Procédé de L. Mond 353

CHAPITRE VIII

Calcul de la consommation de force dans les différentes phases du procédé à l'ammoniaque pour une fabrication de 10000 kilogrammes de soude en 24 heures.

Indications de l'auteur. 358
Indications de Fassbender. 360
Emploi d'une machine à vapeur centrale 363
Travail de la distillation avec la vapeur directe des générateurs . . . 364

Digitized by Google

CHAPITRE IX

Consommation de matières premières et prix de revient de la soude à l'ammoniaque

Anciens calculs, Schlösing et Rolland 370
Prix de revient d'après Solvay 371
Indications d'Honigmann 371
Différents autres calculs 372
Comparaison des nombres fournis par la pratique avec les nombres calculés 375
Influence des prix des matières premières et des matières accessoires. 377
Situation de l'industrie de la soude à l'ammoniaque 379
Cartel de la soude. 380
Mouvement des prix de la soude. 381
Société Solvay 384
Nombre des fabriques de soude à l'ammoniaque en Allemagne, en Autriche et en France 384
Concurrence par la soude électrolytique. 386

CHAPITRE X

Contrôle du travail

Contrôle du four à chaux. 380
Préparation de la saumure ammoniacale 390
Soupape d'épreuve américaine 392
Table indiquant la composition de la saumure ammoniacale sortant de la colonne d'absorption. 395
Table indiquant le poids spécifique et la teneur en ammoniac du contenu du réservoir à saumure. 396
Précipitation du bicarbonate. 396
Table de Bradburn sur le travail d'une tour de Solvay. 398
Tables sur le travail des chaudières de précipitation 390
Filtration 400
Calcination 401
Distillation 402
Table de Bradburn sur le travail d'une tour de Solvay 404
Teneur des eaux résiduelles en ammoniac 404

Digitized by Google

APPENDICE

Explication des planches

Planche I. — Disposition d'une fabrique pour la production de 10000 kilos de soude en 24 heures 405
Planche II. — Disposition d'une fabrique pour la production de 40000 kilos de soude en 24 heures 407
Planche III. — Disposition d'une fabrique pour la production de 25000 kilos de soude en 24 heures 407

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET Cie.

Digitized by Google

Digitized by Google

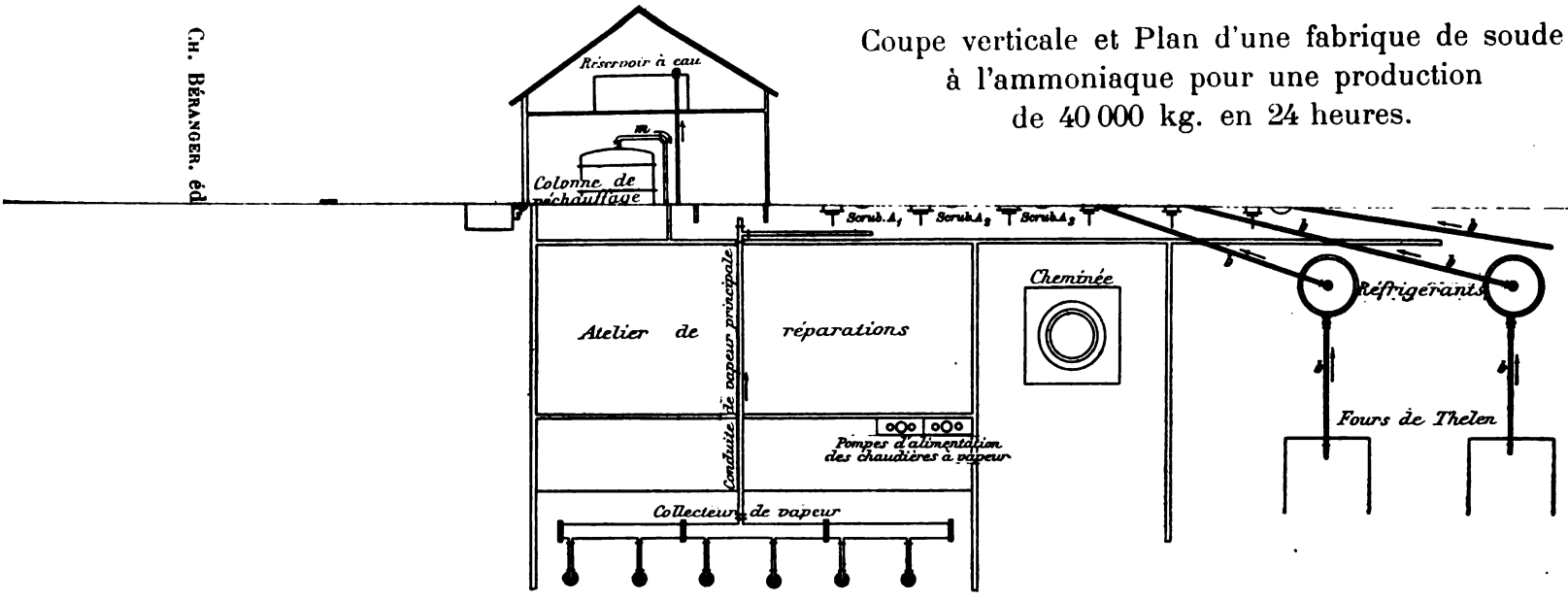
LÉGENDE

Ka *Four à chaux.*
KK *Compresseur pour le gaz du four à chaux.*
a *Tuyau d'aspiration du gaz du four à chaux.*
b *Tuyau de refoulement du gaz du four à chaux.*
Sc *Scrubber du tuyau d'aspiration du gaz du four à chaux.*
Sc_1 *Scrubber du tuyau de refoulement du gaz du four à chaux.*
S-S_5 *Réservoirs à sel et à eau salée.*
F-F_5 *Chaudières de précipitation.*
D-D_5 *Chaudières distillatoires.*
AK *Colonne d'absorption.*
VK *Colonne de réchauffage.*
Fi-Fi_5 *Filtres pour le bicarbonate.*
M-M_2 *Monte-jus pour la lessive de filtration.*
Th *Four de Thelen.*
CK *Compresseur du four de calcination.*
t *Tuyau d'aspiration des gaz du four à calciner.*
Sc_2 *Scrubber pour les gaz du four à calciner.*
DK-DK_2 *Chaudières à vapeur.*
P-P_4 *Pompe pour la saumure et la solution du sel ammoniac.*
W-W *Tuyaux conduisant d'une chaudière de précipitation dans l'autre, les gaz chargés d'acide carbonique.*
c *Tuyau abducteur des gaz chargés d'acide carbonique les amenant à la colonne d'absorption.*
n *Tuyau conduisant de la colonne dans les chaudières à sel.*
s *Tuyau conduisant la saumure ammoniacale des chaudières à sel dans les chaudières de précipitation.*
Kü *Réfrigérant pour la solution ammoniacale s'écoulant de la colonne à absorption.*
d *Tuyau conduisant les gaz perdus de la colonne à absorption dans le scrubber à acide.*
Sc_4 *Scrubber à acide.*
e *Tuyau amenant la vapeur d'échappement aux chaudières distillatoires.*
f *Tuyau conduisant le gaz ammoniac des chaudières distillatoires dans la colonne de réchauffage.*
g *Tuyau conduisant le gaz ammoniac de la colonne de réchauffage dans la colonne à absorption.*
KP *Pompe à lait de chaux.*
k *Tuyau amenant le lait de chaux aux chaudières distillatoires.*
KL *Extincteur à chaux.*
G *Fosse pour le lait de chaux.*
Sp *Pompes d'alimentation des chaudières à vapeur.*

Digitized by Google

Digitized by Google

Coupe verticale et Plan d'une fabrique de soude à l'ammoniaque pour une production de 40 000 kg. en 24 heures.



LÉGENDE

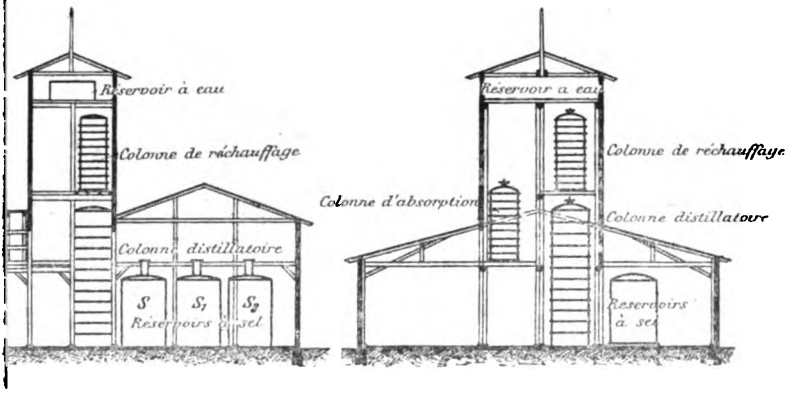
a	*Tuyau conduisant l'acide carbonique du four à chaux aux compresseurs.*
a_1 a_2	*Tuyaux amenant l'acide carbonique des compresseur aux chaudières de précipitation.*
b	*Tuyau conduisant l'acide carbonique des fours de Thelen aux compresseurs.*
b_1-b_3	*Tuyaux amenant l'acide carbonique des fours de Thelen des compresseurs aux chaudières de précipitation.*
c-c_3	*Tuyaux conduisant les gaz sortant des chaudières de précipitation dans les colonnes à absorption.*
d-d_3	*Tuyaux conduisant des chaudières de précipitation aux filtres*
e-e_3	*Tuyaux amenant la saumure ammoniacale aux chaudières de précipitation.*
W,W	*Tuyau faisant communiquer entre elles les chaudières de précipitation.*
f-f_3	*Tuyaux conduisant les gaz sortant des colonnes à absorption aux caisses à acide.*
s-s_3	*Conduits amenant la saumure des caisses de dissolution du sel dans les colonnes à absorption.*
z	*Conduit amenant la saumure ammoniacale des colonnes d'absorption au réfrigérant et de là aux réservoirs à eau salée.*
t	*Tuyau conduisant dans les colonnes à absorption les gaz déplacés des réservoirs à saumure.*
n,n	*Tuyaux conduisant les gaz chargés d'ammoniac des colonnes principales dans la colonne de réchauffage.*
m,m	*Tuyau conduisant les gaz chargés d'ammoniac de la colonne de réchauffage dans les colonnes à absorption.*
k	*Tuyau amenant le lait de chaux aux colonnes distillatoires principales.*
o	*Tuyau conduisant des filtres dans les monte-jus.*

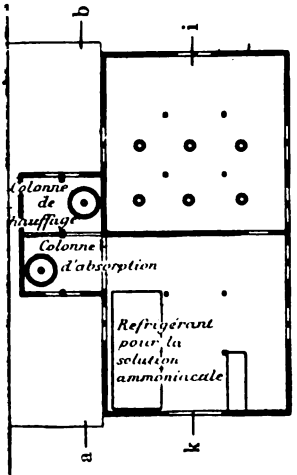
Digitized by Google

Digitized by Google

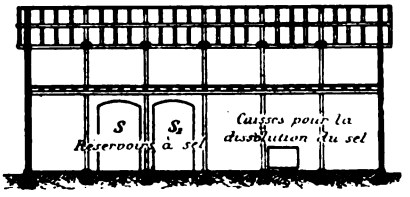
s d'une fabrique de soude à l'ammoniaque
25 000 kg. en 24 heures.

Coupe *ab*.

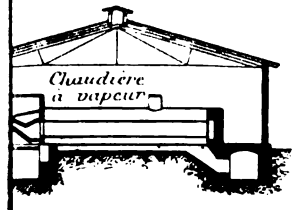




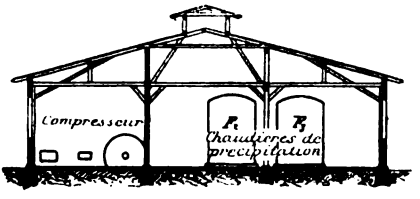
Coupe *ik*



Coupe *ef*.



Coupe *gh*.



Digitized by Google

Digitized by Google

CATALOGUE D'OUVRAGES

SUR

LA MÉTALLURGIE. — LA CHIMIE ET LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉDITÉS PAR

La Librairie Polytechnique CH. BÉRANGER

Successeur de BAUDRY et Cie

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

21, RUE DE LA RÉGENCE, A LIÈGE

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande.

MÉTALLURGIE

Métallurgie générale.

Traité théorique et pratique de Métallurgie générale par L. Babu, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École nationale supérieure des mines.

Tome I. Eléments et produits des opérations métallurgiques. Minerais, capital, travail, énergie, énergie électrique, énergie chimique, énergie mécanique, énergie thermique, combustion, production, utilisation et récupération de la chaleur, métaux et alliages, laitiers et scories. 1 volume grand in-8° avec 148 figures dans le texte. Relié. 25 fr.

Métallurgie générale.

Traité de métallurgie générale. Exposé des principes généraux. Opérations que nécessite le traitement des minerais et des produits metallurgiques en vue de la séparation des métaux qu'ils renferment. Traitement des corps métallifères. Appareils usités pour l'extraction des différents métaux par la voie sèche, la voie humide ou la voie électrométallurgique. Corps à l'aide desquels on produit la séparation des métaux des minerais ou des autres substances métallifères ; etc. Par C. Schnabel, conseiller supérieur des mines à Berlin, ancien professeur a l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit d'après la deuxième édition allemande par le Dr L. Gautier. 1 fort volume grand in-8° contenant 768 figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

Métallurgie du fer.

Manuel théorique et pratique de la métallurgie du fer, par A. Ledebur, professeur de métallurgie à l'école des mines de Freiberg (Saxe), traduit de l'allemand par Barbary de Langlade, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges ; revu et annoté par F. Valton, ingénieur civil des mines, ancien chef de service des hauts fourneaux et aciéries de Terre-Noire. 2e édition française, entièrement refondue d'après les troisième et quatrième éditions allemandes. 2 volumes grand in-8°, avec 404 figures dans le texte, reliés . . . . . 50 fr.

Métallurgie de l'acier.

La métallurgie de l'acier. Classification et constitution de l'acier. Carbone et fer. Preuves de l'existence des deux modes de combinaisons du carbone et du fer. Effets du carbone sur les propriétés physiques et mécaniques du fer. Trempe, tempérament et recuit. Théorie de la trempe et du recuit. Fer et silicium. Fer et manganèse. Fer et soufre. Fer et phosphore. Influence du phosphore sur les propriétés physiques du fer. Chrome, tungstène, cuivre. Métaux ne se présentant que très rarement dans le fer. Fer et oxygène. Fer et azote. Fer et hydrogène. Fer et oxyde de carbone. Absorption des gaz par le fer et leur développement.

Digitized by Google

Des moyens d'éviter les soufflures et la cavité centrale. De la structure et de tout ce qui s'y rapporte. Etude microscopique des sections polies. Cassure. Changements de cristallisation, etc. Travail à froid, travail à chaud, soudure. Tréfilerie. Laminage et étirage à froid. Poinçonnage et cisaillage. Procédés directs, Affinage au bas-foyer. Procédé au creuset. Chimie du procédé au creuset. Appareils relatifs aux procédés Bessemer. Aciers spéciaux. Enduits préservatifs de la rouille. Trempe au plomb, par HENRY MARION HOWE, professeur à Boston (Etats-Unis) traduit par OCTAVE HOCK, ingénieur aux usines à tubes de la Société d'Escaut et Meuse, à Anzin, ancien chef de service des Aciéries d'Isbergues. 1 volume in-4°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. . . . . 75 fr.

Métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or.

Traité théorique et pratique de métallurgie ; Cuivre, plomb, argent et or, CUIVRE. Propriétés, minerais, extraction, purification, voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique. PLOMB : propriétés, minerais, *extraction du plomb :* 1° des minerais ; 2° de la galène ; 3° du sulfate de plomb ; 4° des produits métallurgiques plombifères. Raffinage du plomb. ARGENT. Propriétés, minerais, extraction par voie sèche ou ignée, préparation du plomb d'œuvre, enrichissement de l'argent dans le plomb d'œuvre, traitement du plomb d'œuvre pour argent ou coupellation, voie sèche et voie humide réunies, voie électrométallurgique, extraction par dissolution et précipitation. OR. Propriétés, minerais, *extraction :* 1° par préparation mécanique ; 2° par voie sèche ; 3° par voies sèche et humide réunies ; 4° par transformation en un alliage or mercure ; 5° par dissolution aqueuse ; 6° par voie électrométallurgique. Séparation de l'or des alliages. *Affinage*. Voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8 avec 586 figures dans le texte relié. 40 fr.

Métallurgie : Zinc, mercure, étain, etc.

Traité théorique et pratique de métallurgie : zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 373 figures dans le texte, relié. . . . . 30 fr.

Métallurgie du zinc, du plomb et de l'argent.

Les usines à zinc, plomb et argent de la Belgique. Etude sur les conditions de salubrité intérieure, par AD. FIRKET, inspecteur général des mines. 1 volume in-8° avec figures . . . . . 4 fr.

Métallurgie.

Album du cours de métallurgie professé à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, par JORDAN, ingénieur d'usines métallurgiques, professeur à l'Ecole centrale. 1 atlas de 140 planches in-folio, cotées et à l'échelle, et 1 volume grand in-8° 80 fr.

Métallurgie.

Traité complet de métallurgie, comprenant l'art d'extraire les métaux de leurs minerais et de les adapter aux divers usages de l'industrie, par PERCY, professeur à l'Ecole des mines de Londres. Traduit avec l'autorisation et sous les auspices de l'auteur, avec introduction, notes et appendices, par A.-E. PETITGAND et A. RONNA, ingénieurs. 5 volumes grand in-8°, avec de nombreuses gravures . . . . . 75 fr.

On vend séparément :

Tome I. Notions générales. Combustibles. . . . . 18 fr.
— II. Propriétés physiques et chimiques du fer. . . . . 18 fr.
— III. Métallurgie de la Fonte. — Hauts fourneaux . . . . . 18 fr.
IV. Métallurgie du fer . . . . . 18 fr.
— V. Métallurgie du cuivre et du zinc . . . . . 18 fr.

Métallurgie.

Traité théorique et pratique de la métallurgie du fer, comprenant la fabrication de la fonte, du fer, de l'acier et du fer-blanc, à l'usage des savants, des ingénieurs et des Ecoles spéciales, par C.-E. JULLIEN, ancien ingénieur du Creusot, de l'usine de Montataire et des aciéries de Pétin, Gaudet et Cie. 1 volume et 1 atlas in-4°, de 52 planches doubles . . . . . 36 fr.

Métallurgie.

Cours de métallurgie professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par URBAIN LE VERRIER, ingénieur des mines.

Digitized by Google

1re *partie*. Métallurgie des métaux autres que le fer, comprenant la métallurgie du plomb, du cuivre, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, du nickel et cobalt, du mercure, de l'argent, de l'or et du platine. 1 volume in-4°, avec 43 planches . . . . . 18 fr.

2e *partie*. Métallurgie générale. *Epuisée*.

3e *partie*. Métallurgie de la fonte. 1 volume in-4°, avec 17 planches . . . 18 fr.

Métallurgie.

Etat actuel de la métallurgie du fer dans le pays de Siegen (Prusse), notamment de la fabrication des fontes aciéreuses, par Jordan. 1 volume in-8°, avec planches. 5 fr.

Métallographie.

Métallographie. Introduction à l'étude de la structure des métaux, principalement à l'aide du microscope. Polissage et attaque, le microscope, structure du fer. Fonte et gueuse, fer, acier, cuivre, bronze, laiton, maillechort, or, argent, alliages divers, par A. H. Hiorns, directeur de l'école de métallurgie de Birmingham and midland institute. Traduit et augmenté par L. Bazin, ingénieur-chimiste diplômé. Avec une préface de A. Wencelius, chef de laboratoire des établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-8° contenant 96 figures dans le texte. Relié. . . . . 9 fr.

La crise industrielle russe.

Contribution à l'étude de la crise industrielle du Donetz. Géologie de Krivoï-Rog et de Kertsch, production sidérurgique de la Russie méridionale, par J. Cordeweener, ingénieur. 1 volume grand in-8°, contenant 19 planches hors texte et 4 cartes. Relié . . . . . 10 fr.

Crise industrielle du plomb.

La crise de l'industrie française du plomb, par G. Hyvert, ingénieur et minéralogiste. 1 volume in-4° . . . . . 5 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité d'électrométallurgie, Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cerium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc., par W. Borchers, professeur à l'Ecole de métallurgie de Duisburg, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. Relié . . . . . 25 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité théorique et pratique d'électro-métallurgie. Galvanoplastie, analyses électrolytiques, électro-métallurgie par voie humide, méthodes électrolytiques, calcul des conducteurs, chauffage électrique, l'arc voltaïque et charbons électriques, travail électrique des métaux, les fours électriques; électro-métallurgie par voie sèche, méthodes électrolytiques et électro-thermiques, électro-thermie, par Adolphe Minet, officier de l'instruction publique, fondateur de l'usine d'aluminium de *Saint-Michel-de-Maurienne*, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume grand in-8°, contenant 205 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Électro-Chimie.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie. Constantes chimiques, mécaniques et électriques. Systemes électrolytiques. Lois générales de l'électrolyse. Théorie de l'électrolyse. Traitement électrolytique des composés chimiques. Électrolyse appliquée à la chimie organique. Réaction chimique de l'étincelle et de l'effluve électriques, par Adolphe Minet, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume in-8°, contenant 206 figures dans le texte. Relié . . . . . 18 fr.

Exercices d'électro-chimie.

Exercices d'électrochimie, par Félix Œttel, traduits de l'allemand par G. Duchesne et précédés d'une préface de Jean Krutwig, professeur à l'Université de Liège, 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 2 fr. 50

Galvanisation à froid.

La galvanisation à froid ou zingage électro-chimique, par L. Quivy, chimiste électricien. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 2 fr. 50

Galvanisation du fer.

N. B. Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des Machines* et se vendent, avec la livraison qui les renferme, au prix de 2 fr. la livraison.

Digitized by Google

Galvanisation à froid, système Cowper-Coles. Livr. de septembre 1894. 2 fr.
La galvanisation électrique ou zingage galvanique. Livraisons de juillet et août 1898 . . . . . 4 fr.

Voie humide. Cuivre, argent et or.

Extraction de cuivre, de l'argent et de l'or par la voie humide. par Ch. Defrance, ingénieur civil. 1 volume in-8°, avec 22 figures dans le texte. Relié. . . . 7 fr. 50

Docimasie.

Docimasie. Traité d'analyse des substances minérales. par Rivot, ingénieur en chef des mines. professeur de docimasie à l'École des mines de Paris. 2e édition. 3 volumes grand in-8° . . . . . 30 fr.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur. Prélèvement et préparation des échantillons, opérations chimiques du laboratoire d'analyses métallurgiques. analyse et essai des combustibles, analyse des gaz, analyse et essai des matériaux réfractaires, analyse des eaux industrielles, analyse des minerais et des métaux, alliages, données numériques, par L. Campredon, chimiste-métallurgiste, essayeur de commerce et directeur du laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire. précédé d'une préface de M. P. Mahler, ingénieur civil des mines. Ouvrage honoré d'un prix de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. 1 volume grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

Étude des combustibles.

Étude sur les combustibles ; solides, liquides et gazeux. Mesure de leur pouvoir calorifique, par P. Mahler, ingénieur civil des mines. 1 volume in-8° avec figures dans le texte et 2 planches. . . . . 5 fr.

Essai des combustibles.

Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage. — Mesure des températures. — Analyse et détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — Analyse des gaz des foyers — Combustibles solides, liquides et gazeux. — Gazogènes et appareils de chauffage. — Contrôle des foyers des chaudières à vapeur fixes et des locomotives, des fours métallurgiques et industriels, des cheminées, des poêles et des calorifères, par le Dr F. Fischer, professeur à l'Université de Gœttingue, traduit d'après la quatrième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié. . . . . 6 fr.

Essais des combustibles.

Analyse chimique et essais des combustibles par L. Campredon, chimiste métallurgiste, 2e édition revue et augmentée. 1 brochure in-8° . . . . . 2 fr.

Analyse des laboratoires d'aciéries Thomas.

Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas. Echantillonnage. Préparation. Dosages. Calculs à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs. par Albert Wenceius, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-18, contenant 19 figures dans le texte. Relié . . . . . 4 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. Campredon, chimiste metallurgiste. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Essais au chalumeau.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E.-L. Fletcher, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par E. Morineau, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, format de poche. Relié . . . . . 6 fr.

Essais de minerais de fer.

Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer, par J. Thoyot. Une brochure in-8° . . . . . 1 fr.

Alliages de cuivre et de zinc.

Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc, par Georges Charpy, ancien

Digitized by Google

élève de l'Ecole polytechnique, docteur ès sciences, avec 11 figures dans le texte, 4 planches en phototypie et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de février 1896 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison . . . . . 5 fr.

Préparation des minerais.

Traité pratique de la préparation des minerais, manuel à l'usage des praticiens et des ingénieurs des mines, par C. Linkenbach, ingénieur des usines à plomb argentifère d'Ems, traduit de l'allemand par H. Coutrot, ingénieur des mines. 1 volume grand in-8° avec 24 planches. Relié. . . . . 30 fr.

Grillage des minerais.

Traité théorique des procédés métallurgiques de grillage, par Plattner (traduit de l'allemand), annoté et augmenté, par Alphonse Fétis. 1 volume in-8°, avec planches 12 fr.

Laminage du fer et de l'acier.

Traité théorique et pratique du laminage du fer et de l'acier, par Léon Geuze, ingénieur principal à la Société anonyme des forges et aciéries du Nord et de l'Est, à Valenciennes. 1 volume grand in-8° et 1 atlas de 81 planches. Relié. . . . 25 fr.

Trempe de l'acier.

L'acier à outils, manuel traitant de l'acier à outils en général, de la façon de le traiter au cours des opérations de forgeage, du recuit, de la trempe et des appareils employés à cet effet, à l'usage des métallurgistes, fabricants et chefs d'atelier, par Otto Thallner, ingénieur en chef, chef de la fabrication aux aciéries à outils de Bismarkhutte, traduit de l'allemand par Rosambert, ingénieur des arts et manufactures, ancien ingénieur des aciéries Martin et au creuset de Resicza, chef de service aux aciéries de France. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 8 fr.

Trempe de l'acier.

Théorie et pratique de la trempe de l'acier. Définition, classification, propriétés physiques et chimiques, dénomination des aciers, essais des aciers, trempe de l'acier, causes d'insuccès de la trempe, amélioration de l'acier altéré par le feu, soudage de l'acier, amélioration des pièces d'acier destinées aux machines et aux constructions, par Fridolin Reiser, directeur de l'aciérie de Kapfenberg, 2° édition, traduit de l'allemand, par Barbary de Langlade, ancien élève de l'Ecole polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 7 fr. 50

Convertisseurs.

Les convertisseurs pour cuivre, par P. Jannettaz, ingénieur. Répétiteur à l'Ecole centrale. 1 brochure grand in-8°, contenant 23 figures dans le texte et 1 planche (*Extrait des Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs civils*). 3 fr.

Fabrication des poutrelles ou fers I.

Sur les conditions techniques et économiques actuelles de la fabrication des poutrelles ou fers I en Belgique : le minerai et le charbon étant pris comme points de départ, par H. Wolters. 1 volume in-8°, avec 2 planches . . . . . 6 fr.

Hauts fourneaux.

Construction et conduite des hauts fourneaux et fabrication des diverses fontes, par A. de Vathaire, ancien directeur des hauts fourneaux de Bessèges, Saint-Louis, Marnaval, Forges de Champagne et Balaruc. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° de 16 planches. . . . . 18 fr.

Utilisation des gaz des hauts fourneaux.

De l'utilisation directe des gaz des hauts fourneaux pour la production de la force motrice, par H. Hubert, ingénieur en chef des mines, chargé de cours à l'Université de Liège (*Extrait du Congrès international des mines et de la métallurgie, tenu à Paris en 1900*). 1 brochure grand in-8° . . . . . 2 fr. 50

Pyromètre.

Pyromètre actinométrique, par Latarche. 1 brochure grand in-8°. . . . . 1 fr

Manuel du fondeur.

Manuel du fondeur-mouleur en fer. Etudes : 1° sur les fontes de moulage; analyses et mélanges; 2° l'installation et le matériel complet d'une fonderie de moyenne

Digitized by Google

importance, pour moulage en pièces mécaniques; 3° le moulage en terre; 4° le moulage au trousseau en sable: 5° le moulage en fonte trempée, par E. Molerat, chef fondeur-mouleur. 1 volume grand in-8°, avec 69 planches. . . . . 15 fr.

L'Art du mouleur.

L'art du mouleur. Manuel pratique. Moulage des pièces dans le sable humide, confection des divers types de moules, disposition des coulées, canaux de dégagement des gaz, fabrication des petits noyaux. Moulage en sable séché. Moulage en terre et noyaux. Vocabulaire technique des termes employés chez les mouleurs, par A. Tesson, ancien chef d'atelier de fonderie, ancien élève des Ecoles nationales d'arts et métiers. 1 volume grand in-8°, avec 286 figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

L'acier dans les constructions.

De l'emploi de l'acier dans les constructions navales, civiles et mécaniques, par Périssé. 1 volume grand in-8° . . . . . 3 fr.

L'acier et ses applications.

L'acier dans ses principales applications, procédés de fabrication *Bessemer*, *Thomas*, *Martin-Siemens*. Petits convertisseurs, *Robert*, *Cambier*, *Tropenas*, par J. Malengrau. 1 volume in-8°, avec 2 planches. . . . . 5 fr.

Cylindres de laminoirs.

Fabrication des cylindres de laminoir, par Deny. 1 volume in-8°, avec 3 planches. 5 fr.

Métallurgie de l'aluminium.

Note sur la métallurgie de l'aluminium et sur ses applications, par U. Le Verrier, ingénieur en chef des mines, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1 brochure grand in-8° . . . . . 2 fr. 50

Aluminium et nickel.

L'aluminium et le nickel. Conférence faite devant l'Association française pour l'avancement des sciences, par Jules Garnier. 1 brochure in-8°. . . . 2 fr. 50

Usine Krupp.

L'usine Krupp, notice par Friedrich C. G. Muller, 1 volume in-4°, avec de nombreuses illustrations de Félix Schmidt et Anders Montan. Relié. . . . . 25 fr.

CHIMIE ET INDUSTRIES CHIMIQUES

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. Jagnaux. 2 volumes grand in-8°, contenant plus de 1 500 pages. . . . . 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. Jagnaux. 1 beau volume, contenant environ 1 000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin. . . . . 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le Dr G. Lunge, professeur de chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2e édition par V. Hassreidter et Prost, chimistes-industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . . 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique, des candidats aux écoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par Louis Serres, ancien

Digitized by Google

élève de l'Ecole Polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale supérieure Jean-Baptiste-Say. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Métalloïdes . . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux. . . . . 3 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique. . . . . 3 fr. 50

Cours de chimie.

Cours de chimie à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 123 figures dans le texte, cartonné. . . . . 2 fr. 50

Cours de physique.

Cours de physique à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 281 figures dans le texte, cartonné. . . . . 3 fr.

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume grand in-8°, avec 225 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le Dr R. Huguet, professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris, 2e édition. 1 volume grand in-8°, de plus de 1 000 pages, avec 427 figures dans le texte . . . . . 15 fr

Cours élémentaire de chimie.

Cours élémentaire de chimie, professé à la Faculté des sciences de Paris, pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. Joannis. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié . . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes . . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux. . . . . 1 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique. . . . . 3 fr. 50
Quatrième partie : Chimie analytique . . . . . 1 fr. 50

Chimie organique.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. Bernthsen, directeur scientifique de la société *Badische anilin und soda fabrick*, ancien professeur à l'Université de Heidelberg, traduit sur la 6e édition allemande par M. Choffel (introduction et série aromatique) et E. Suais (série grasse), chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirrier. 1 volume in-8°. Relié . . . . . 15 fr.

Lois générales de la Chimie.

Lois générales de la Chimie. Lois chimiques des masses, lois chimiques de l'énergie, lois chimiques relatives aux réactions réversibles, résistances passives dans les transformations chimiques et procédés pour les surmonter; introduction du cours de chimie générale professé à l'Ecole nationale des mines, par G. Chesneau, ingénieur en chef des mines. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . 7 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques. Analyse qualitative, analyse quantitative. Métalloïdes, métaux, substances organiques, matières tannantes, terres arables, engrais, substances alimentaires, boissons fermentées, matières colorantes naturelles, matières diverses, par R. Jagnaux, 2e édition. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Analyse chimique.

Tableaux d'analyse chimique minérale, d'après Frésénius, par C. Desmazures. 11 tableaux figuratifs renfermés dans un carton . . . . . 20 fr.

Digitized by Google

Analyse chimique minérale.

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux, par Eug. Prost, docteur en sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte. Relié . . . . . 12 fr. 50

Le Radium.

Le radium, sa préparation, ses propriétés. Historique. Mesure de l'intensité du rayonnement des substances radioactives. Sels de radium, extraction, caractères, rayonnement, effets produits par le rayonnement. La radioactivité induite et l'émanation du radium. Propriétés de l'émanation du radium. Nature des phénomènes produits par les sels de radium, par J. Danne, préparateur particulier de M. Curie, avec une préface de M. Ch. Lauth, directeur de l'Ecole de physique et de chimie industrielles de Paris. 1 volume in-8° avec 35 figures dans le texte. Relié . . 4 fr.

Industrie des cyanures.

L'industrie des cyanures, étude théorique et industrielle. Généralités. Etude physique et chimique du cyanogène et de ses dérivés. Caractères analytiques. Données thermochimiques sur les composés cyanés. Etude commerciale et industrielle. Fabrication des cyanures, des ferrocyanures, des ferricyanures, des sulfocyanures, du bleu de Prusse. Application des composés cyanés. Renseignements physiques ou chimiques sur les composés cyanés, par R. Robine, ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole de physique et de chimie de Paris, et M. Langler, ingénieur chimiste, lauréat du Conservatoire national des Arts et Métiers. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. 15 fr.

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, par L.-L. de Koninck, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. . . 2 fr. 50

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié. . . . 10 fr.

Traitement bactérien des eaux d'égout.

Le traitement bactérien des eaux d'égout, par G. Thudichum, traduit de l'anglais par F. Launay, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'usage des conseillers municipaux et des ingénieurs municipaux. 1 volume in-8°. . . . . 2 fr. 50

Épuration des eaux résiduaires.

L'épuration biologique artificielle des eaux résiduaires, par M. le professeur Dumbar, traduit par A. Mahiels, ingénieur civil. 1 brochure in-18. . . . . 2 fr. 50

Analyse de l'eau.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. Ohlmüller, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la 2e édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche. Relié . . . . . 10 fr.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr Lassar Cohn, professeur de chimie à l'Université de Kœnigsberg, traduit de l'allemand par E. Ackermann, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. Relié . . . . . 7 fr. 50

Industries du zinc et de l'acide sulfurique.

Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par Eug. Prost, chef des travaux et répétiteur du cours de chimie analytique à l'Université de Liège, et V. Hassreidter, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 7 fr. 50

Chimie unitaire.

Principes de chimie unitaire. Théorie des atomicités et des types, par Havrez, ingénieur des mines. 1 volume in-8°. . . . . 3 fr.

Digitized by Google

Produits chimiques.

Examen comparatif de la fabrication des produits chimiques en Belgique et en Angleterre, par MARLIN. 1 volume in-8°, avec planches. . . . . 4 fr.

Combustions spontanées.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. TABARIÉS DE GRANDSAIGNES, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, avocat, sous-chef du contentieux à la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Épuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par DELHOTEL. 1 volume grand in-8°, avec 147 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr.

Eaux d'alimentation de Toulouse.

Les eaux d'alimentation de la ville de Toulouse. Leur histoire, leur rôle au point de vue hygiénique; contribution à l'étude des filtres naturels, par le Dr HENRI MANDOUL, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse. 1 volume grand in-8°, avec 2 planches. . . . . 7 fr.

Les eaux potables.

Les eaux potables et leur rôle hygiénique dans le département de Meurthe-et-Moselle, par le Dr ED. IMBEAUX, ingénieur des ponts et chaussées, directeur du service municipal de Nancy. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° contenant 9 tableaux et 12 planches. . . . . 20 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz. Aide-mémoire et formulaire. Combustibles minéraux, appareils de distillation, appareils de chauffage, chauffage des fours, cheminées, distillation de la houille, étude du gaz d'éclairage, épuration, extraction, mesurage du gaz fabriqué, emmagasinage du gaz, émission, distribution du gaz, mesurage du gaz chez les abonnés, emploi du gaz à l'éclairage, au chauffage, à la ventilation et à la production de la force motrice, photométrie, eaux ammoniacales, goudron, coke, prix de revient du gaz; à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usines à gaz, par EDMOND BORIAS, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié. . . 25 fr.

Distribution du gaz.

Calcul des conduites de distribution du gaz d'éclairage et de chauffage, par D. MONNIER. 1 volume in-4° . . . . . 10 fr.

L'éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc.; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage; organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la ville; traités et conventions; calcul de l'éclairage des voies publiques; prix de revient, par HENRI MARÉCHAL, ingénieur des ponts et chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 221 figures dans le texte. Relié. 20 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par PAULET. 1 volume grand in-8°. . . . . 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par EDOUARD MORIDE, ingénieur-chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du nord de la France. 2e édition complètement remaniée. 1 volume grand in-8°, avec 115 figures dans le texte. Relié. . . . . 16 fr.

Digitized by Google

Les Huiles essentielles.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants : alcools terpéniques et leurs éthers. — Aldéhydes. — Cétones. — Lactones. — Phénols et dérivés. — Aldéhydes-phénols. — Cinéol. — Terpènes et sesquiterpènes. — Ethers d'alcools de la série grasse. — Composés sulfurés. — Corps à sérier, par E. Charabot, professeur d'essais et analyses à l'Institut commercial, examinateur dans les jurys des Ecoles supérieures de commerce de Paris, J. Dupont, chimiste industriel, ancien préparateur au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, et L. Pillet, ingénieur chimiste, distillateur d'huiles essentielles, avec une préface de E. Grimaux, membre de l'Institut. Un très fort volume in-8° . . . . . 20 fr.

Distillerie.

Manuel de distillerie. Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matieres sucrées, par le Dr Bucheler, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions, par le Dr L. Gautier. 1 volume grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Brasserie.

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt, comprenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans divers pays, par J. Carteyvels et Charles Stammer. 1 volume grand in-8°, avec 150 gravures sur bois . . . . . 20 fr.

Fabrication du chocolat.

La fabrication du chocolat et des autres préparations à base de cacao. Pays de production, histoire et culture du cacaoyer, description botanique du cacaoyer et de ses fruits, la récolte, le terrage. Les fèves de cacao. Sortes commerciales des fèves de cacao. Commerce des fèves de cacao. Consommation des produits fabriqués. Composition chimique des fèves de cacao. Les coques du cacao. Matières à additionner aux chocolats. Fabrication du chocolat. Fabrication du cacao en poudre et du cacao soluble. Conservation et emballage des produits fabriqués. Appareils de transport. Moteurs. Installation d'une chocolaterie et d'une fabrique de cacao. Examen chimique et microscopique des produits à base de cacao. Règlements officiels. Législation douanière française. Composition et fabrication de quelques préparations diététiques à base de cacao, par le Dr P. Zipperer, 1 volume grand in-8° contenant 87 figures dans le texte et 2 planches. Relié . . . . . 20 fr.

Sucrerie.

Epuration des jus sucrés par l'électricité par L. Quivy, électro-chimiste. 1 brochure in-12 . . . . . 3 fr. 50

Saccharimétrie optique.

Exposé élémentaire des principes de saccharimétrie optique, par G. Césaro, professeur à l'Université de Liège et P. Bussy, directeur de l'école sucrière belge. 1 brochure in-8° avec 28 figures dans le texte . . . . . 2 fr. 50

Aide-mémoire de sucrerie.

Aide-mémoire de sucrerie. Renseignements chimiques, renseignements techniques, renseignements agricoles, par D. Sidersky, ingénieur-chimiste, conseil technique de sucrerie et de distillerie. 1 volume in-12, avec de nombreux tableaux. Relié . . . . . 10 fr.

Industrie sucrière. — Comptabilité.

Monographie comptable d'une fabrique de sucre, organisation, inspection, direction et appropriation de comptabilités sucrières, commissariat de surveillance, par J. Chevalier, expert-comptable professeur. 1 volume in-8° . . . . . 12 fr.

Corps gras.

Corps gras. Huiles, graisses, beurres, cires, par A. Renard. 1 volume in-8°. 6 fr.

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras : matières premières, résines, dissolvants, colorants; huiles siccatives, propriétés et applications; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emploi, essais des différents vernis, par Ach. Livache, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . . 10 fr.

Digitized by Google

Peinture industrielle.

Traité pratique de peinture industrielle. Provenances, fabrication, qualités, défauts et analyse des couleurs. Huiles, siccatifs, essences, vernis. Imitations, de bois et de marbre. Dorure, bronzure. Peintures d'équipages et autres voitures. Procédés nouveaux, par A. Souris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain. 1 volume grand in-8° contenant plusieurs planches hors texte 15 fr.

Peinture au blanc de zinc.

La peinture au blanc de zinc, son emploi. Formulaire de 100 dosages et préparations, par A. Souris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain. 1 brochure in-8° . . . . . 1 fr. 50

Huiles, essences, vernis, couleurs.

Les matières premières employées en imprimerie, art et peinture. Etude préparatoire et emploi des huiles, essences, vernis et couleurs, par Raoul Lemoine, ingénieur-chimiste et Ch. du Manoir, critique d'art. 1 volume grand in-8° . . . . . 6 fr.

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. Villon, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 20 fr.

Teinture des soies.

Traité de la teinture des soies, précédé de l'histoire chimique de la soie et de l'histoire de la teinture de la soie, par Marius Moyret. 1 volume in-8°. . . 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles par J. Depierre.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8° contenant 221 échantillons et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques. Relié . . . . . 40 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 volume grand in-8° contenant 181 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, jute. etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié . . . . . 40 fr.

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigot artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte. 51 figures et 1 carte. Relié . . . . . 35 fr.

Quatrième partie : Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre, couleurs azophores, etc., leurs applications sur les divers fibres, genre divers dérivés de ces applications, nouvelles matières colorantes artificielles rouges. 1 volume grand in-8° contenant 200 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, laine, jute, soie, etc. et 3 planches hors texte. Relié. . . . . 35 fr.

Cinquième partie : Nouvelles matières colorantes artificielles, oranges, jaunes, bleues, vertes, violettes, noires, etc. Nouveaux procédés de rouge turc, noir d'aniline, indigo artificiel, viscose, opaline, gaufrés, tramés, reversibles, enlevages, etc. 1 volume grand in-8° contenant 400 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, papier, cuir, etc., 168 figures et des tableaux intercalés dans le texte et hors texte. Relié . . . . . 40 fr.

Apprêts des tissus de coton.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par J. Depierre, chimiste manufacturier, 3e édition française revue, corrigée et considérablement augmentée. 1 fort volume in-8° de 650 pages contenant 112 échantillons de tissus, 20 échantillons sur papier, 281 figures, 20 planches hors texte, une carte spécimen de gravures pour simili-soie, relié. . . . . 40 fr.

La Garance.

Dictionnaire bibliographique de la garance, par Clouet et Depierre. 1 volume grand in-8°. . . . . 10 fr.

Impression et teinture.

L'impression et la teinture des tissus à l'Exposition universelle de 1878. Rapport présenté à la Société industrielle de Rouen, par Joseph Depierre, 1 brochure grand in-8°. . . . . 3 fr. 50

Digitized by Google

Fabrication des matières de blanchiment.

Traité de la fabrication des matières de blanchiment. — Chlore et chlorure de chaux. — Liquides de blanchiment. — Ozone. — Peroxyde d'hydrogène. — Peroxyde de sodium. — Persulfate d'ammonium. — Percarbonate de potassium. — Permanganate de potassium. — Permanganate de sodium. — Bioxyde de soufre ou acide sulfureux et sulfites. — Acides hydrosulfureux et hydrosulfites, par V. Holbling; traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8° contenant 240 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des écheveaux, de la flotte, etc., ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des tentures, par A. Gillet. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte. 5 fr.

Fabrication des tissus imprimés.

Guide pratique de la fabrication des tissus imprimés. Impression des étoffes de soie, par D. Koppelin. 1 volume in-12, avec 12 échantillons et 1 planche. 10 fr.

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par Joseph Depierre. 1 volume grand in-8°, et atlas de 7 planches 12 fr. 50

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs, vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par Villon. 1 volume grand in-8° contenant 129 figures dans le texte . . . . . 18 fr.

Pasteurisation et stérilisation du lait.

Pasteurisation et stérilisation du lait, par le Dr H. de Rothschild, lauréat de la Faculté de médecine. 1 volume in-12 avec 33 figures dans le texte. . . . . 1 fr. 50.

Fabrication du papier.

Manuel de fabrication du papier, par C. F. Cross et E.-J. Bevan, traduit de l'anglais par L. Desmarets, directeur des papeteries G. Maillet, à Thiers. 1 volume in-8° avec 82 figures dans le texte et 2 planches hors-texte . . . . . 15 fr.

Fabrication du papier.

Le papier, ou l'art de fabriquer le papier, traduction en français de *Papyrus sive ars conficiendæ Papyri*, par A. Blanchet, avec le texte en latin de J. Imberdis. 1 volume in-12 imprimé sur papier à la forme. . . . . 3 fr.

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par Max. Schubert, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par E. Biras, ancien élève de l'École Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 vol. in-12 avec de nombreuses figures dans le texte. Relié. 10 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

HARVARD

BOUGHT FROM
BI
PETER PAU
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

Digitized by Google

Chem 8999.06.3
Traite de la fabrication de la sou
Cabot Science 003440839
3 2044 091 956 490

Digitized by Google